

**Strippable systems based on acrylic block copolymers**

Veröffentlichungsnr. (Sek.) ☐ US2003096075  
Veröffentlichungsdatum : 2003-05-22  
Erfinder : DOLLASE THILO (DE); HUSEMANN MARC (DE); LUHMANN BERND (DE)  
Anmelder :  
Veröffentlichungsnummer : ☐ DE10129608  
Aktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) US20020075482 20020213  
Prioritätsaktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE20011029608 20010620  
Klassifikationssymbol (IPC) : B32B9/00  
Klassifikationssymbol (EC) : C08F293/00B, C08L53/00, C08L53/02, C09J153/00, C09J153/02  
Korrespondierende Patentschriften ☐ EP1446450 (WO03000794), ☐ US6723407, ☐ WO03000794,  
☐ WO03000819

**Bibliographische Daten**

Strippable systems comprising at least one pressure sensitive adhesive based on at least one block copolymer, wherein said at least one block copolymer is based at least in part on (meth)acrylic acid derivatives, the block copolymers containing at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of at least one polymer block P(B) and at least two polymer blocks P(A), where P(A) independently of one another represent homopolymer or copolymer blocks of monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20 C. to +175 C., P(B) represents a homopolymer or copolymer block of monomers B, the polymer block P(B) having a softening temperature in the range from -100 C. to +10 C., and the polymer blocks P(A) and P(B) are not homogeneously miscible with one another

Daten aus der **esp@cenet** Datenbank - - I2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 29 608 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 J 7/02**  
C 09 J 153/02

⑰ Aktenzeichen: 101 29 608.8  
⑱ Anmeldetag: 20. 6. 2001  
④③ Offenlegungstag: 28. 5. 2003

**DE 101 29 608 A 1**

⑦① Anmelder:  
tesa AG, 20253 Hamburg, DE

⑦② Erfinder:  
Dollase, Thilo, Dr., 22391 Hamburg, DE; Husemann,  
Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Lühmann, Bernd,  
Dr., 22844 Norderstedt, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Rechercheantrag gem. Paragraph 43 Abs. 1 Satz PatG ist gestellt

⑤④ Stripfähige Systeme auf Basis von Acrylatblockcopolymeren

⑤⑦ Stripfähige Systeme, mindestens enthaltend eine Haftklebmasse auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer, dadurch gekennzeichnet, daß das zumindest eine Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten, wobei die Blockcopolymere mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken P(A) aufweisen, und wobei

- P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,
- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren B repräsentiert, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von -100°C bis +10°C aufweist,

die Polymerblöcke P(A) und P(B) nicht homogen miteinander mischbar sind.

**DE 101 29 608 A 1**

[0001] Die Erfindung betrifft stripfähige Systeme, welche mindestens eine Haftklebemasse auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer enthalten.

5 [0002] Für das rückstands- und zerstörungsfreie Wiederablösen von Selbstklebebändern durch Verstrecken parallel zu ihrer Verklebungsebene werden an die entsprechenden Selbstklebebänder (im nachfolgenden auch als stripfähige Selbstklebebänder bezeichnet) sehr besondere Anforderungen gestellt. Zum einen müssen entsprechende Klebebänder hoch dehnbar sein, da erst die dehnende Verformung die gewünschte Ablösung vom Substrat erlaubt. Des weiteren ist für entsprechende Selbstklebebänder eine hohe Kohäsion erforderlich, damit die Selbstklebebänder unter der beim Ablöseprozeß nötigen Zugbeanspruchung nicht reißen. Von spezieller Bedeutung ist die Anforderung, daß mit der Verstreckung der Selbstklebebänder beim Ablösen ein signifikanter Verlust der Anfaßklebrigkeit (Tack) auftritt. Erst ein solcher Tackverlust stellt sicher, daß der verstreckte Selbstklebestreifen beim Ablöseprozeß nicht im verstreckten Zustand mit einem der Verklebungspartner im gedehnten Zustand verklebt. Käme es nicht zu einem solchen Tackverlust, so würde dies in zahlreichen Fällen dazu führen, daß entsprechend verklebte Selbstklebebänder nicht mehr zerstörungsfrei aus der Klebfuge

15 herausgezogen werden können.

[0003] Durch dehnendes Verstrecken in ihrer Verklebungsebene rückstands- und zerstörungsfrei von unterschiedlichsten Substraten wiederablösbare Selbstklebebänder finden breite Anwendung bei der reversiblen klebenden Befestigung von leichten bis mittelschweren Gegenständen vor allem im Wohn- und Bürobereich. Die in der Patentliteratur beschriebenen stripfähigen Selbstklebebänder nutzen ein- und mehrschichtige Produktaufbauten. Einschichtige Produkte sind z. B. in der DE 33 31 016 A1 beschrieben. Bei den mehrschichtigen Produktaufbauten lassen sich solche unterscheiden, bei denen die für den rückstands- und zerstörungsfreien Ablöseprozeß benötigte Zugfestigkeit der Klebestreifen im wesentlichen von einer Trägerfolie oder einem schaumstoffhaltigen Träger vermittelt wird – Beispiele für vorgenannte Selbstklebebänder finden sich u. a. in US 4,024,312, WO 92/11332, WO 92/11333, WO 95/06691 und DE 195 31 696 A1 –, und solchen, bei denen die Zugfestigkeit im wesentlichen über die Haftklebemasse vermittelt wird. Beispiele letztgenannter Produkte sind u. a. in DE 196 49 727 A1, DE 196 49 728 A1, DE 196 49 729 A1, DE 197 20 145 A1 und DE 198 20 858 A1 beschrieben. DE 197 08 366 A1 beschreibt mehrschichtige stripfähige Selbstklebebänder, die aus mehreren Schichten bestehen und als Basiselastomer Styrolblockcopolymeren enthalten. Unter dem Begriff Styrolblockcopolymeren soll im folgenden die Materialklasse der aus mindestens einem Polystyrol- und mindestens einem Polydien-Block (oder dessen partiell oder vollständig hydriertem Analogon) aufgebauten Blockcopolymeren verstanden werden. Entsprechender Mehrschichtaufbau erlaubt insbesondere gegenüber DE 33 31 016 A1 eine selektive Steuerung ausgewählter für stripfähige Selbstklebebänder signifikanter Eigenschaftsparameter wie z. B. der Stripkraft, der Adhäsion sowie ebenfalls der Alterungsstabilität z. B. gegen Ozonolyse.

30 [0004] Spezielle Ausführungsformen und Anwendungen zuvor genannter stripfähiger Selbstklebebänder sind in DE 42 22 849 A1, DE 44 28 587 A1, DE 44 31 914 A1, DE 198 42 864 A1, DE 198 42 865 A1, DE 199 38 693 A1 und WO 98/03601 A1 sowie in DE 42 33 872 A1, DE 195 11 288 A1, US 5,672,402 A und WO 94/21157 A1 beschrieben.

35 [0005] Während die zuvor vorgestellte Patentliteratur eine große Anzahl unterschiedlicher Haftklebemassensysteme beschreibt, z. B. solche auf Basis von Naturkautschuk-Harz-Gemischen, auf Basis von Styrolblockcopolymer-Harz-Gemischen sowie auf Basis von statistischen Acrylatcopolymeren, so nutzen im Markt erhältliche stripfähige Selbstklebebänder doch ausschließlich Haftklebemassen auf Basis von Styrolblockcopolymer-Harz Gemischen, so etwa die Produkte Command® Adhesive der Minnesota Mining and Manufacturing Co. Inc., St. Paul (USA), die tesa® Powerstrips® der Beiersdorf AG, Hamburg (D) sowie Plastofix® Formula Force 1000 der Fa. Plasto S. A. (F). Mit Ausnahme der tesa® Powerstrips® Deco, die Polymere auf Basis gesättigter Elastomerblöcke enthalten, werden dabei Styrolblockcopolymeren auf Basis von im Elastomerblock ungesättigten Polymerblöcken verwendet.

40 [0006] Vorteile entsprechender styrolblockcopolymerbasierender Haftklebemassen für den Einsatz in stripfähigen Selbstklebebändern sind:

- ihre sehr hohe Dehnbarkeit. Reißdehnungen liegen bei zumeist größer 400%, bevorzugt bei größer 600%, besonders bevorzugt bei größer 800%.
- die gleichzeitig sehr niedrigen Spannungswerte bei mittleren Verstreckungsgraden im Bereich zwischen ca. 200% und 400% Dehnung, welche u. a. sehr niedrige Ablösekräfte (Stripkräfte) ermöglichen.
- ihre trotz hoher Dehnbarkeit und niedrigen Spannungswerten bei o. g. mittleren Verstreckungsgraden sehr hohe Zugfestigkeit, die eine wesentliche Voraussetzung für den rückstands- und zerstörungsfreien Wiederablöseprozeß darstellt, insbesondere, wenn die Haftklebemasse selbst zur Zugfestigkeit des Selbstklebebandes beiträgt.
- ihre Fähigkeit, unter Dehnung eine deutlich verringerte Anfaßklebrigkeit (Tack) auszuweisen, was eine wesentliche Voraussetzung ist, um beim Herauslösen aus der Klebfuge nicht unter Verstreckung mit einem der Substrate zu verkleben. Entsprechend unter Dehnung verklebte Selbstklebestreifen sind in zahlreichen Fällen durch weitere Verstreckung nicht mehr zerstörungsfrei aus einer Klebfuge herauszulösen.
- die mit ihnen erreichbaren hervorragenden Verklebungsfestigkeiten auf einer breiten Anzahl von Haftgründen unterschiedlichster Polarität.

60 [0007] Vorteile einschichtiger stripfähiger Selbstklebebänder auf Basis von Styrolblockcopolymeren sind der einfache Produktaufbau, der durch einen wenig komplexen, kostengünstigen Produktionsprozeß zugänglich ist, die Realisierung eines weiten Dickenbereiches, die prinzipielle Möglichkeit der Herstellung transparenter, insbesondere wasserklar transparenter Klebebänder sowie für die Herstellung von Stanzlingen ein einfacher und gut beherrschbarer Stanzprozeß. Vorteile mehrschichtiger Selbstklebebänder, bestehend aus multiplen styrolblockcopolymerbasierenden Schichten, sind die gute Zugänglichkeit mittels Coextrusion und die breite Variationsmöglichkeit von Schichtstärken und Schichtzusammensetzung, die eine weitgehende unabhängige Steuerung von Oberflächen- (Adhäsion) und Volumeneigenschaften (Kohäsion) ermöglicht.

- [0008] Nachteile styrolblockcopolymerbasierender Haftklebmassen sind im Falle der Verwendung von Systemen, die im Elastomerblock ungesättigte Polymerketten nutzen, z. B. bei Verwendung von Styrol-Isopren-Styrol- (SIS) und Styrol-Butadien-Styrol- (SBS) Blockcopolymeren, die geringe Alterungsbeständigkeit gegenüber ultravioletter Strahlung sowie gegen thermooxidativen Abbau und gegen Ozonolyse. So kann der Vorteil wasserklar transparenter Selbstklebebänder durchweg nicht genutzt werden, da die Haftklebmasse vor Lichteinfall geschützt werden muß. Dies geschieht z. B. durch lichtabsorbierende Additive wie Titandioxid, deren Compoundierung zu nicht transparenten Produkten führt. Styrolblockcopolymeren mit chemisch gesättigten Elastomerblöcken, z. B. die hydrierten Analoga von SBS und SIS Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol (SEBS) und Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol (SEPS), weisen zwar eine deutlich verbesserte Alterungsbeständigkeit auf, benötigen daher typischerweise keine lichtabsorbierenden Additive und können so leichter zu wasserklaren Produkten verarbeitet werden. Als Nachteil erweist sich jedoch, daß typischerweise nicht das gute Verhältnis von Verklebungsfestigkeit und niedrigen Wiederablösekräften, wie es von SIS- und SBSbasierenden Haftklebmassen bekannt ist, erreicht wird. Gleichzeitig ist bei Nichtverwendung von Plastifizierungsmitteln (z. B. Flüssigharze, aliphatische Öle), die für viele Formulierungen wünschenswert sind, die Auswahl von ausreichend verträglichen Klebharzen im Vergleich zu z. B. SIS merklich eingeschränkt.
- [0009] Ein weiterer Nachteil stripfähiger Selbstklebebänder, welche styrolblockcopolymerbasierende Haftklebmassen nutzen, besteht darin, daß bei UV-Exposition der Haftklebmassen vor ihrer eigentlichen Verwendung diese eine deutliche Reduzierung der erreichbaren Verklebungsfestigkeiten erleiden können und mithin ein nicht unerheblicher Aufwand bzgl. einer UV-impermeablen Verpackung betrieben werden muß, wenn dem Kunden eine gleichmäßig hohe Verklebungsleistung garantiert werden soll. Vorgenanntes gilt nicht nur für den Einsatz von im Elastomerblock ungesättigten Styrolblockcopolymeren, sondern z. B. auch bei Verwendung von SEBS und SEPS. Bei Verklebung auf UV-transparenten Untergründen, z. B. auf Fensterglas oder transparenten Kunststoffoberflächen, besteht insbesondere bei Einsatz von im Elastomerblock ungesättigten Styrolblockcopolymeren zusätzlich die Gefahr, daß die Ablösekräfte nach UV-Exposition derart stark ansteigen, daß ein rückstands- und zerstörungsfreies Wiederablösen der Klebestreifen unmöglich ist und der Klebestreifen beim Ablöseprozeß reißt.
- [0010] Ein weiterer Nachteil stripfähiger Selbstklebebänder mit Haftklebmassen auf Basis von Styrolblockcopolymeren ist die Notwendigkeit der Abmischung der Styrolblockcopolymeren mit niedermolekularen und damit migrierfähigen Abmischkomponenten zur Einstellung der gewünschten Haftklebeeigenschaften. Gerade bei Verklebung auf empfindlichen Untergründen kann es durch Migration von Bestandteilen der Klebharze oder durch Wanderung von Plastifizierungsmitteln zu irreversiblen Veränderungen der Verklebungsuntergründe kommen, z. B. zum Durchfetten oder zu Verfärbungen auf mit weißer Dispersionsfarbe gestrichenem Tapetenuntergrund. Verfärbungen können u. a. auch durch den Einsatz von Antioxidantien oder UV-Schutzmitteln auftreten, wie sie typischerweise zur Stabilisierung entsprechender Haftklebmassen bzw. bereits deren Rohstoffe eingesetzt werden.
- [0011] Acrylatcopolymeren verfügen u. a. infolge ihres gesättigten Polymerrückgrates über eine ausgezeichnete Alterungsbeständigkeit sowohl gegenüber ultravioletter Strahlung wie auch gegenüber thermooxidativer Alterung. Gleichzeitig können die Haftklebeeigenschaften sowie spezifische Eigenschaftsmerkmale z. B. über die Comonomerzusammensetzung, über Art und Höhe der Vernetzung sowie ebenfalls durch die optionale Zugabe von Klebharzen in sehr großer Breite gesteuert werden. Ihr erfolgreicher Einsatz in stripfähigen Selbstklebebändern ist daher besonders attraktiv.
- [0012] Die Verwendung von Polyacrylathafklebmassen für stripfähige Selbstklebebänder ist u. a. in WO 92/11332 A1, WO 92/11333 A1, WO 95/06691 A1 und DE 195 31 696 A1 beschrieben. Die dort aufgeführten Haftklebmassen bestehen aber aus statistischen Acrylatcopolymeren, die für sich genommen keine den Anforderungen genügende hohe Kohäsion bieten. Daher enthalten Klebstreifen auf Basis dieser Klebmassen immer hochdehnfähige, hochreißfeste Zwischenträger.
- [0013] WO 92/11332 A1 beschreibt folienzwischensträgerhaltige stripfähige Selbstklebebänder, welche photopolymerisierte Acrylathafklebstoffe verwenden. Entsprechende Polyacrylathafklebmassen bzw. deren Herstellungsverfahren verleihen derartigen Produkten jedoch spezielle Nachteile, die sich in der Praxis recht störend auswirken. Die Reaktionswärme, die während einer flächigen UV-Polymerisation von Acrylaten frei wird, kann den Träger schädigen oder verweilen. Dies gilt insbesondere für doppelseitige Klebebänder. Ein Compoundieren mit z. B. Klebharzen ist nur sehr eingeschränkt möglich, da diese die UV-Polymerisation stören. Nachteilig ist auch das zwangsläufig erhaltene Vernetzungsprofil der Klebmasse: Üblicherweise wird die UV-Polymerisation durch masseseitige UV-Bestrahlung durchgeführt. Dadurch erhält man Klebstoffschichten mit einer höheren Vernetzung an der Klebmasseoberfläche als zum Träger hin. Folge ist ein verringerter Tack und eine schlechte Masseverankerung. Wenn durch den Träger mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, was sowohl einen besseren Tack, bessere Adhäsion und Masseverankerung bewirkt, muß der Träger UV-durchlässig sein. Viele Träger sind aber nicht besonders gut UV-durchlässig oder werden durch UV-Licht geschädigt.
- [0014] Insgesamt sind die Produkteigenschaften damit derart, daß ein längeres Verkleben in gleichbleibender Qualität nicht gewährleistet ist, wie dies in WO 92/11332 A1 auf S. 19, Tabelle 2, Spalte 6 auch belegt wird, indem Masserückstände an den Verklebungsrändern verbleiben (Fußnote a), wenn die Produkte nicht ohnehin reißen (Fußnote b).
- [0015] WO 92/11333 A1, WO 95/06691 A1 und DE 195 31 696 A1 beschreiben stripfähige Selbstklebebänder, welche eine breite Kombination klassischer haftklebriger Acrylatcopolymeren nutzen. Beschrieben sind u. a. strahlenchemisch vernetzbare Acrylatcopolymeren oder solche, welche z. B. thermisch initiierte Vernetzungsmechanismen nutzen. Nachteil sämtlicher aufgeführter Beispiele ist die Notwendigkeit einer chemischen oder strahlenchemischen Vernetzung zur Erzeugung einer ausreichenden Kohäsion der Haftklebmassen. Trotz Vernetzung zeigen entsprechende Acrylathafklebmassen jedoch eine für ein stripfähiges Selbstklebeband sehr nachteilige Zug/Dehnungs-Charakteristik, mithin geringe Zugfestigkeiten, mit entsprechenden Nachteilen für einen reißerfreien Ablöseprozeß, welches den zwingenden Einsatz eines Trägerschicht bedingt. Ein weiterer Nachteil ist eine merkliche permanente Deformation der aufgeführten Haftklebmassen bei hohen Verstreckungen, also ein Fließen der Haftklebeschicht bei hohen Deformationen. Entsprechende hohe Deformationen treten aber zwangsweise beim Ablöseprozeß durch dehnendes Verstrecken auf. Vorgenannte Zug/Dehnungs-Charakteristik entsprechender Haftklebmassen mag die wesentliche Ursache für den bei Acrylatmassen beobachteten geringen Tackverlust bei Verstreckung sowie ebenfalls für im Vergleich zu styrolblockcopolymerhaltigen

Haftklebmassen hohen Ablösekräften (Stripkräften) sein, da entsprechend mehr der im Ablöseprozeß verbrauchten Energie irreversibel in der Klebmasse dissipiert wird.

[0016] Acrylathaltige Polymere, die durch UV-induzierte Polymerisation erhalten werden (siehe z. B. WO 92/11332 A1) oder die mittels UV-Strahlung vernetzt werden (siehe z. B. UV-acResin®, BASF®), können typischerweise nicht zu Schichten dicker als 100 µm verarbeitet werden, da dann die Intensität der penetrierenden UV-Strahlung für die Vernetzung nicht mehr ausreicht.

[0017] Ein generell entscheidender Nachteil für den Einsatz von Acrylatcopolymeren als stripfähige Selbstklebebänder ist deren spezifische Zug/Dehnungs-Charakteristik, welche typischerweise durch geringe Zugfestigkeiten gekennzeichnet ist. Insbesondere bei hohen Verstreckungen wird üblicherweise ein deutlich geringeres Rückstellvermögen im Vergleich zu styrolblockcopolymerbasierenden Haftklebmassen nachgewiesen. Gleichzeitig beobachtet man beim Verstrecken entsprechender acrylatcopolymerbasierender Haftklebmassen einen merklich geringeren Tackverlust im Vergleich zu styrolblockcopolymerbasierenden Haftklebmassen (siehe Beispiele).

[0018] Ein entsprechend geringerer Tackverlust verschlechtert aber die Ablöseeigenschaften erfahrungsgemäß signifikant. Dies gilt insbesondere für doppelseitig haftklebrige Selbstklebebänder. Beim Ablöseprozeß läßt es sich in der Praxis kaum vermeiden, daß der aus der Klebfuge herauszulösende Klebestreifen mit einer der Substratoberflächen in Kontakt kommt. Verkleben aber entsprechende doppelseitige Selbstklebestreifen infolge ihrer auch im gedehnten Zustand hohen Anfaßklebrigkeit beim Herauslösen aus der Klebfuge mit einem der Substratuntergründe im gedehnten Zustand, so lassen sie sich in vielen Fällen nicht mehr aus der Klebfuge herauslösen, sondern reißen beim Versuch einer weiteren Verstreckung. Desgleichen zeigen Selbstklebestreifen, welche beim Verstrecken nur einen geringen Tackverlust aufweisen, hohe Reibungskräfte beim Kontakt mit ihren Substratoberflächen, was zu Einrissen in der Klebmasseoberfläche und nachfolgend zum Reißen der Selbstklebestreifen führen kann.

[0019] Stripfähige Selbstklebebänder mit Haftklebmassen auf Basis von Acrylatcopolymeren sind infolge ihrer hohen Alterungsbeständigkeit und der Möglichkeit, ohne migrierfähige niedermolekulare Klebmassebestandteile auszukommen, insbesondere für den Einsatz in wiederverwendbaren stripfähigen Selbstklebestreifen interessant. DE 195 31 696 A1 beschreibt stripfähige Klebestreifen, die einen elastischen Kern aus Styrolblockcopolymeren enthalten, auf die beidseitig haftklebrige acrylathaltige Deckschichten laminiert wurden. Es zeigt sich allerdings, daß für solche Systeme der Tackverlust unter Verstreckung zu gering ist, um stripfähige Selbstklebestreifen zu erhalten, die rückstands- und zerstörungsfrei vom Untergrund abgelöst werden können. Dabei ist es nicht entscheidend, ob die acrylathaltige Deckschicht unvernetzt oder chemisch vernetzt ist, da sich die Zug/Dehnungs-Charakteristik der Deckschicht in beiden Fällen ungünstig von der der Mittelschicht unterscheidet.

[0020] Die Alterungsbeständigkeit sowie die hohe Resistenz gegen Wasser sind dagegen die klassischen Vorteile von Haftklebmassen auf Acrylatbasis. Durch die gezielte Copolymerisation mit unterschiedlichen Acrylaten lassen sich Haftklebebänder mit einer hohen Klebkraft herstellen. Ohne Vernetzung ist aber die Kohäsion solcher Klebmassen zu gering. Daher werden Polyacrylate chemisch vernetzt, um eine gewisse Mindestkohäsion zu gewährleisten (WO 92/11332 A1).

[0021] Durch die Umstellung auf Hotmelt-Verfahren, die u. a. deswegen zur Produktion von Haftklebmassen verwendet werden, weil mit Hilfe entsprechender Prozesse hohe Schichtdicken realisiert werden können, werden einige der bisher angewandten Vernetzungsmechanismen für Polyacrylathaftklebmassen überflüssig. So können z. B. thermische Vernetzungsverfahren mit Metallchelaten oder multifunktionellen Isocyanaten, die sehr populär bei den Lösungsmittelsystemen sind, nicht mehr angewendet werden. Daher forciert man zur Zeit die Vernetzung von Polyacrylathaftklebmassen durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (UV) oder mit Elektronenstrahlen (Es), letztere ist die sogenannte Elektronenstrahlhärtung (ESH). Mit diesen beiden Vernetzungsmethoden sind aber auch Nachteile verbunden. So werden durch Elektronenstrahlen die Träger der Haftklebebänder teilweise oder komplett zerstört oder die UV-Vernetzung läßt sich nur bis zu einer Schichtdicke von 100 µm – insbesondere mit harzabgemischten Systemen – realisieren. Zudem arbeitet die ESH nur für Polymere mit hoher mittlerer Molmasse effizient und ohne Verlust der Anfaßklebrigkeit.

[0022] In eleganter Weise kombinieren acrylathaltige Blockcopolymere die vorteilhaften Eigenschaften von klassischen Acrylatcopolymeren (Alterungsbeständigkeit, wasserklare Transparenz, inhärente Haftklebrigkeit) und Styrolblockcopolymeren (thermoreversible physikalische Vernetzung, hohe Kohäsion). Verschiedene synthetische Ansätze wurden beschrieben, um entsprechende Systeme zu verwirklichen. US 5,314,962 A beschreibt einen photoinitierten INIFERTER-Prozeß (eine additivkontrollierte radikalische Polymerisationsmethode, vgl. auch T. Otsu, Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry, 2000, 38, 2121), US 5,264,527 A und JP 11302617 A1 beschreiben eine Herstellung über anionische Polymerisation, EP 824 110 A1 und US 6,069,205 A beschreiben auf ATRP (atom transfer radical polymerization) basierende Prozesse, EP 921 170 A1 beschreibt einen durch stabile Nitroxid-Radikale kontrollierten radikalischen Polymerisationsprozess, WO 98/01478 A1 beschreibt eine weitere kontrolliert radikalische Polymerisationsmethode (RAFT, reversible additionfragmentation chain transfer), die hier beispielhaft genannt werden sollen (K. Matyjaszewski (Hrsg.), Controlled/Living Radical Polymerization, ACS Symposium Series 768, 2000, ACS, Washington D. C.). Teilweise wird in den genannten Arbeiten eine Anwendung von Acrylatblockcopolymeren als Elastomere für Haftklebmassen vorgeschlagen. Die für Haftklebmassen notwendige Kohäsion wird in den Acrylatblockcopolymeren durch Domänenbildung der Endblöcke erreicht, die eine deutlich oberhalb von Raumtemperatur liegende Erweichungstemperatur aufweisen. Da diese Domänenbildung aber thermoreversibel ist, können entsprechende Materialien als Hotmelts verarbeitet werden (EP 921 170 A1, WO 00/39233 A1).

[0023] In der WO 00/39233 A1 werden Blockcopolymere als Schmelzhaftkleber hergestellt, verarbeitet und Selbstklebebandprodukte daraus hergestellt. Die Erfindung umfaßt Blockcopolymere, die aus wenigstens 2 A-Blöcken und einem B-Block bestehen, wobei das Blockcopolymer mit mindestens 40% Harz abgemischt ist. Durch diesen hohen Harzanteil wird aber die Glasatemperatur des Polymers stark heraufgesetzt, so daß diese Materialien sehr hart sind, daher geringe Klebkräfte aufweisen sowie hohe Verformungskräfte z. B. beim Verstrecken erfordern und damit als stripfähige Produkte nicht geeignet sind.

[0024] Die Zug/Dehnungs-Charakteristik acrylathaltiger Blockcopolymere ist ebenfalls untersucht worden (vgl. z. B.

G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk, H. E. Schroeder (Hrsg.), Thermoplastic Elastomers, 2. Aufl., 1996, C. Hanser Verlag, München oder Macromolecules 1995, 28, 7886).

[0025] Es wurden aber bislang keine acrylathaltigen Blockcopolymere gefunden, die in stripfähigen Selbstklebestreifen als Haftklebmasse oder Haftklebmassebestandteil verarbeitet werden können. Insbesondere wurde kein Verlust der Anfaßklebrigkeit unter Verstreckung für acrylatblockcopolymerhaltige Haftklebmassen beschrieben.

[0026] Aufgabe dieser Erfindung ist es daher, verbesserte stripfähige Systeme zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in verminderter Weise aufzeigen, die insbesondere eine hohe Stabilität gegen Einwirkung von Licht insbesondere UV-Strahlung, thermooxidativen Abbau und Ozonolyse zeigen, deutliche Tackverluste unter Verstreckung aufweisen und damit einen sicheren Ablöseprozeß durch dehnendes Verstrecken garantieren.

[0027] Überraschenderweise und für den Fachmann nicht vorhersehbar wird die Aufgabe gelöst durch die erfindungsgemäßen stripfähigen Systeme, wie sie im Hauptanspruch sowie in den Unteransprüchen dargestellt sind. Diese stripfähigen Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß sie auf eine Haftklebmasse auf Basis von Acrylatblockcopolymeren beruhen, welche die oben genannten Vorgaben erfüllt und sich insbesondere durch die folgenden Kriterien auszeichnet:

- Nutzungsmöglichkeit einer großen Anzahl von Monomeren für die Synthese der Haftklebmasse, so daß eine breite Palette von Haftklebeeigenschaften durch die chemische Zusammensetzung eingestellt werden kann,
- vielfache Wiederverwendbarkeit der stripfähigen Systeme,
- niedrige Spannungswerte im Bereich mittlerer Dehnungen von ca. 200% bis 400% und damit ein leichtes Wiederablösen durch dehnendes Verstrecken in der Verklebungsebene,
- Ermöglichung der Herstellung dicker, hoch kohäsiver Haftklebmasseschichten, wie sie u. a. für die Herstellung einschichtiger stripfähiger Selbstklebebänder notwendig sind,
- Wahlmöglichkeit bei Einsatz der Comonomere, welche eine Steuerung der thermischen Stabilität ermöglicht, insbesondere auch eine anhaltend gute Kohäsion und damit Halteleistung bei hohen Temperaturen ( $> +60^{\circ}\text{C}$ ).

[0028] Die erfindungsgemäßen stripfähigen Systeme auf Basis von acrylatblockcopolymerhaltigen Haftklebmassen, die Gegenstand dieser Erfindung sind, weisen einen für rückstands- und zerstörungsfreies Ablösen essentiellen Tackverlust unter Verstreckung überraschend auf. Unter Verwendung der im folgenden beschriebenen acrylathaltigen Blockcopolymere als Basis für derartige stripfähige Systeme konnten Selbstklebebänder hergestellt werden, die durch Verstrecken parallel zur Verklebungsfläche rückstands- und zerstörungsfrei wieder abgelöst werden können.

[0029] Als stripfähige Systeme werden hier und im folgenden einseitig oder doppelseitig haftklebrige Selbstklebefolien und -streifen, welche zur Fixierung auf einem Material oder zur Fixierung zweier Materialien miteinander verwendet werden und bei welchen die Verklebung durch dehnendes Verstrecken des Selbstklebestreifens im wesentlichen in seiner Verklebungsebene rückstands- und zerstörungsfrei wieder abgelöst werden können.

[0030] Der Hauptanspruch betrifft dementsprechend stripfähige Systeme, welche zu mindestens eine Haftklebmasse auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer enthalten.

[0031] Das zumindest eine Blockcopolymer basiert zumindest teilweise auf (Meth-)Acrylsäurederivaten, wobei die Blockcopolymere mindestens die Einheit  $\text{P(A)}\text{-P(B)}\text{-P(A)}$  aus wenigstens einem Polymerblock  $\text{P(B)}$  und wenigstens zwei räumlich voneinander getrennten Polymerblöcken  $\text{P(A)}$  aufweisen, und wobei

- $\text{P(A)}$  unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke  $\text{P(A)}$  jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von  $+20^{\circ}\text{C}$  bis  $+175^{\circ}\text{C}$  aufweisen,
- $\text{P(B)}$  einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren B repräsentiert, wobei der Polymerblock  $\text{P(B)}$  eine Erweichungstemperatur im Bereich von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $+10^{\circ}\text{C}$  aufweist,
- und die Polymerblöcke  $\text{P(A)}$  und  $\text{P(B)}$  nicht homogen miteinander mischbar sind

[0032] Im folgenden werden die Polymerblöcke  $\text{P(A)}$  auch als "Hartblöcke" und die Polymerblöcke  $\text{P(B)}$  als "Elastomerblöcke" bezeichnet.

[0033] Unter Erweichungstemperatur wird in diesem Zusammenhang bei amorphen Systemen die Glasübergangstemperatur und bei semikristallinen Polymeren die Schmelztemperatur verstanden. Glastemperaturen werden als Ergebnisse aus quasistatischen Verfahren wie z. B. Differential Scanning Calorimetry (DSC) angegeben.

[0034] Die für die erfindungsgemäßen stripfähigen Systeme eingesetzten Blockcopolymere zeichnen sich also dadurch aus, daß zwei räumlich getrennte Polymerblöcke  $\text{P(A)}$  vorliegen, wobei die räumliche Trennung durch einen Polymerblock  $\text{P(B)}$  bewirkt wird, die Blockcopolymere müssen für die Ausbildung einer physikalischen Vernetzung also die Blocksequenz  $\text{P(A)}\text{-P(B)}\text{-P(A)}$  enthalten. Durch die Initiierung der Synthesereaktion, deren Durchführung oder andere Prozesse können Startermoleküle oder weitere artfremde molekulare Anteile in die Blocksequenz  $\text{P(A)}\text{-P(B)}\text{-P(A)}$  eingebaut sein (oder sich auch an den Enden der Copolymerblöcke befinden). In sofern stellt die hier gewählte Schreibweise eine vereinfachte Form dar.

[0035] Es ist für die erfindungsgemäßen stripfähigen Systeme von besonderem Vorteil, wenn die Haftklebmasse eine Reißdehnung von mindestens 300% und eine Zugfestigkeit von mindestens 3 MPa aufweist. Die Messung dieser Werte erfolgt dabei nach den im experimentellen Teil angegebenen Prüfungsmethoden B.

[0036] Die Blockcopolymere für die erfindungsgemäße Haftklebmasse lassen sich entsprechend dem vorstehend gesagten in unterschiedlichsten Strukturen herstellen und vorteilhaft einsetzen. So sei explizit verwiesen auf lineare oder verzweigte Ketten aus den Polymerblöcken  $\text{P(A)}$  und  $\text{P(B)}$  oder auf sternförmige Blockcopolymere, welche mindestens zwei räumlich getrennte Polymerblöcke  $\text{P(A)}$  entsprechend der obigen Ausführungen enthalten.

[0037] Als im erfinderischen Sinne besonders vorteilhaft seien die stripfähigen Systeme herausgestellt, bei denen der Aufbau des Blockcopolymers/der Blockcopolymere durch eine oder mehrere der folgenden allgemeinen Formeln beschrieben werden kann:



P(A)-P(B)-P(A) (I)

P(B)-P(A)-P(B)-P(A)-P(B) (II)

5 [P(A)-P(B)]<sub>n</sub>X (III)

[P(A)-P(A)-P(B)]<sub>n</sub>X (IV)

[P(A)-P(B)]<sub>n</sub>X[P(B)]<sub>m</sub> (V),

10

– wobei n größer oder gleich 2 (bevorzugt n = 2 bis 12), m > 0 (bevorzugt m = 1 bis 12) und X eine multifunktionelle Verzweigungseinheit darstellt, also ein chemisches Bauelement, über das verschiedene Polymerarme miteinander verknüpft sind,

15

– wobei die Polymerblöcke P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,

– und wobei die Polymerblöcke P(B) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren B repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -100°C bis +10°C aufweisen.

20

[0038] Die multifunktionelle Verzweigungseinheit X kann dabei eine einfache Bindung darstellen [so entspricht die Verbindung (III) mit X als kovalenter Bindung und n = 2 der Verbindung P(A)-P(B)-P(A) (I)]. Die Verbindung (II) ergibt sich entsprechend aus (IV) mit X als kovalenter Bindung und n = 2.

[0039] Vorteilhaft läßt sich ebenfalls das Blockcopolymer entsprechend P(B)-P(A)-P(B)-P(A) einsetzen.

25

[0040] Bei den Polymerblöcken P(A), wie sie im Hauptanspruch oder in den vorteilhaften Ausführungsformen beschrieben sind, kann es sich um Polymerketten einer einzigen Monomersorte aus der Gruppe A oder um Copolymere aus Monomeren verschiedener Strukturen aus der Gruppe A handeln. Insbesondere können die eingesetzten Monomere A in ihrer chemischen Struktur und/oder in der Länge des Alkylrests variieren. Die Polymerblöcke umfassen somit die Spanne zwischen vollkommen homogenen Polymeren über Polymere aus Monomeren gleicher chemischer Grundstruktur, aber unterschiedlicher Kettenlänge und solchen gleicher Kohlenstoffzahl, aber unterschiedlicher Isomerie bis hin zu statistisch polymerisierten Blöcken aus unterschiedlich langen Monomeren mit unterschiedlicher Isomerie aus der Gruppe A. Das entsprechende gilt für die Polymerblöcke P(B) bezüglich der Monomere aus der Gruppe B.

30

[0041] Die Einheit P(A)-P(B)-P(A) kann sowohl symmetrisch [entsprechend P<sup>1</sup>(A)-P(B)-P<sup>2</sup>(A) mit P<sup>1</sup>(A) = P<sup>2</sup>(A)] als auch unsymmetrisch [etwa entsprechend der Formel P<sup>3</sup>(A)-P(B)-P<sup>4</sup>(A) mit P<sup>3</sup>(A) ≠ P<sup>4</sup>(A), wobei aber sowohl P<sup>3</sup>(A) als

35

auch P<sup>4</sup>(A) jeweils Polymerblöcke im Sinne der Definition für P(A) seien] aufgebaut sein.

[0042] Eine vorteilhafte Ausführung ist es, wenn die Blockcopolymere einen symmetrischen Aufbau derart aufweisen, daß in der Kettenlänge und/oder der chemischen Struktur identische Polymerblöcke P(A) und/oder daß in der Kettenlänge und/oder der chemischen Struktur identische Polymerblöcke P(B) vorliegen.

40

[0043] Ferner seien aber auch alle "unsymmetrischen" Strukturen eingeschlossen, bei denen alle der auftretenden Polymerblöcke P(A) und P(B) für sich die obengenannten Kriterien erfüllen, nicht aber die chemische oder strukturelle Identität der einzelnen Bausteine bedingt ist.

[0044] Als Monomere für den Elastomerblock P(B) werden vorteilhaft Acrylmonomere eingesetzt. Hierfür sind prinzipiell alle dem Fachmann geläufigen Acrylverbindungen, welche sich zur Synthese von Polymeren eignen, einsetzbar. Bevorzugt werden solche Monomere gewählt, welche Glasübergangstemperaturen des Polymerblocks P(B) auch in

45

Kombination mit einem oder mehreren weiteren Monomeren von kleiner +10°C bedingen.

[0045] Entsprechend können bevorzugt die Vinylmonomere gewählt werden.

[0046] Für die Präparation der Polymerblöcke P(B) werden vorteilhaft zu 75 bis 100 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate der allgemeinen Struktur

50

CH<sub>2</sub>=CH(R<sup>1</sup>)(COOR<sup>2</sup>) (VI)

eingesetzt, wobei R<sup>1</sup> = H oder CH<sub>3</sub> und R<sup>2</sup> = H oder lineare, verzweigte oder ringförmige, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste mit 1 bis 30, insbesondere mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt, und zu 0 bis 25 Gew.-% Vinylverbindungen (VII), welche günstigenfalls funktionelle Gruppen enthalten.

55

[0047] Acrylmonomere, die sehr bevorzugt im Sinne der Verbindung (VI) als Komponenten für Polymerblöcke P(B) eingesetzt werden, umfassen Acryl- und Methacrylsäurealkylester mit Alkylgruppen bestehend aus 4 bis 9 C-Atomen. Spezifische Beispiele für entsprechende Verbindungen sind, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, deren verzweigte Isomere, wie z. B. 2-Ethylhexylacrylat und Isooctylacrylat sowie cyclische Monomere wie z. B. Cyclohexyl- oder Norbornylacrylat und Isonorbornylacrylat.

60

[0048] Weiterhin können optional als Monomere im Sinne der Definition (VII) für Polymerblöcke P(B) Vinylmonomere aus den folgenden Gruppen eingesetzt werden: Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, sowie Vinylverbindungen, die aromatische Zyklen und Heterozyklen in α-Stellung enthalten. Auch hier seien beispielhaft ausgewählte erfindungsgemäß einsetzbare Monomere genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Butylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril.

65

[0049] Außerdem können bevorzugt Macromonomere eingesetzt werden, wenn der Einbau von Polymerseitenketten gewünscht wird und sich ein graft-Prozeß zum Erreichen dieses Ziels als ungünstig erweist. Beispielhaft seien hier Homo- oder Copolymere oder Homo- oder Cooligomere genannt, die aus Monomeren der Sorte B aufgebaut sind und an



mindestens einer Position – bevorzugt am Kettenende – eine polymerisierbare Einheit wie z. B. eine Methacryl-, Acryl- oder Vinylgruppe tragen. Es können aber auch andere, entsprechend funktionalisierte Polymerketten wie Polydiene zur Anwendung können.

[0050] Als besonders bevorzugte Beispiele für vinylgruppenhaltige Monomere im Sinne der Definition (VII) für den Elastomerblock P(B) eignen sich weiterhin Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, n-Methylolacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Benzoinacrylat, acryliertes Benzophenon, Acrylamid und Glycidylmethacrylat, um nur einige zu nennen.

[0051] In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindерischen stripfähigen Systeme enthält einer oder mehrere der Polymerblöcke eine oder mehrere aufgepfropfte Seitenketten. Dabei können solche Systeme sowohl durch einen graft-from- (Aufpolymerisation einer Seitenketten ausgehend von einem bestehenden Polymerrückgrat) als auch durch einen graft-to-Prozeß (Anbindung von Polymerketten an ein Polymerrückgrat über polymeranaloge Reaktionen) erhalten werden.

[0052] Insbesondere zur Herstellung solcher mit Seitenketten versehenen Blockcopolymeren können als Monomere B derartig funktionalisierte Monomere eingesetzt werden, die einen graft-from-Prozeß zum Aufpfropfen von Seitenketten ermöglichen. Hier sind insbesondere Acryl- und Methacrylmonomere zu nennen, die als Funktionalisierung Halogene tragen oder alle anderen funktionellen Gruppen, die beispielsweise einen ATRP-Prozeß (Atom Transfer Radical Polymerization) erlauben.

[0053] Alternativ können bei der Herstellung des Polymerrückgrats Makromonomere als Comonomere zum Einsatz kommen, also Polymerketten, die mit einer polymerisierbaren Einheit funktionalisiert sind.

[0054] In einer speziellen Ausführung dieser Erfindung sind eine oder mehrere funktionelle Gruppen in die Polymerblöcke P(B) eingebaut, die eine strahlenchemische Vernetzung der Polymerblöcke insbesondere mittels UV-Bestrahlung oder durch Bestrahlung mit schnellen Elektronen erlauben. Als Monomereinheiten können mit dieser Zielsetzung insbesondere Acrylester genutzt werden, welche einen ungesättigten Alkylrest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten, der mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält. Für mit Doppelbindungen modifizierte Acrylate eignen sich besonders vorteilhaft Allylacrylat und acrylierte Zimtsäureester. Neben Acrylmonomeren lassen sich sehr vorteilhaft als Monomere für den Polymerblock P(B) auch Vinylverbindungen mit während der (radikalischen) Polymerisation des Polymerblockes P(B) nicht reaktiven Doppelbindungen einsetzen. Besonders bevorzugte Beispiele für entsprechende Comonomere sind Isopren und/oder Butadien, aber auch Chloropren.

[0055] Ausgangsmonomere für die Polymerblöcke P(A) werden bevorzugt derart ausgewählt, daß die resultierenden Polymerblöcke P(A) mit den Polymerblöcken P(B) nicht mischbar sind und entsprechend Mikrophasenseparation eintritt. Vorteilhafte Beispiele für Verbindungen, welche als Monomere A eingesetzt werden, sind Vinylaromaten, Methylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat und Isobornylmethacrylat. Besonders bevorzugte Beispiele sind Methylmethacrylat und Styrol, wobei diese Aufzählung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

[0056] Weiterhin können die Polymerblöcke P(A) aber auch als Copolymer aufgebaut sein, das zu mindestens 75% aus den vorstehenden Monomeren A, das zu einer hohen Erweichungstemperatur führt, oder einem Gemisch dieser Monomere bestehen kann, aber bis zu 25% Monomere B enthält, die zu einer Erniedrigung der Erweichungstemperatur des Polymerblocks P(A) führen. In diesem Sinne seien beispielhaft aber nicht ausschließlich Alkylacrylate genannt, die entsprechend der Struktur (VI) und dem hierzu gesagten definiert sind.

[0057] In einer weiteren günstigen Ausführungsform der erfindерischen stripfähigen Systeme sind Polymerblöcke P(A) und/oder P(B) derart funktionalisiert, daß eine thermisch initiierte Vernetzung durchgeführt werden kann. Als Vernetzer können unter anderem in günstiger Weise gewählt werden: Epoxide, Aziridine, Isocyanate, Polycarbodiimide und Metallchelate, um nur einige zu nennen.

[0058] Ein bevorzugtes Charakteristikum der Blockcopolymeren ist, daß ihre Molmasse  $M_n$  zwischen ca. 10.000 und ca. 600.000 g/mol, bevorzugt zwischen 30.000 und 400.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 50.000 g/mol und 300.000 g/mol liegt. Der Anteil der Polymerblöcke P(A) liegt vorteilhaft zwischen 5 und 40 Gewichtsprozent des gesamten Blockcopolymeren, bevorzugt zwischen 7,5 und 35 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt zwischen 10 und 30 Gewichtsprozent. Die Polydispersität des Blockcopolymeren liegt bevorzugt bei kleiner 3, gegeben durch den Quotienten aus Massenmittel  $M_w$  und Zahlenmittel  $M_n$  der Molmassenverteilung.

[0059] Die Verhältnisse der Kettenlängen der Blockcopolymeren P(A) zu denen der Blockcopolymeren P(B) werden in sehr vorteilhafter Vorgehensweise so gewählt, daß die Blockcopolymeren P(A) als disperse Phase ("Domänen") in einer kontinuierlichen Matrix der Polymerblöcke P(B) vorliegen. Dies ist bevorzugt der Fall bei einem Gehalt an Polymerblöcken P(A) von kleiner als ca. 25 Gew.-%. Die Ausbildung von hexagonal gepackten zylindrischen Domänen der Polymerblöcke P(A) ist ebenfalls im Sinne der erfindерischen Lehre möglich, üblicherweise jedoch infolge der unvorteilhafteren Zug/Dehnungs-Charakteristik entsprechender Materialien sowie durch die infolge der Domänenstruktur induzierte strukturelle Anisotropie der resultierenden Haftklebmassen nicht so sehr zu bevorzugen. Über eine asymmetrische Gestaltung der Triblockcopolymeren, wobei in linearen Systemen die Blocklängen der endständigen Polymerblöcke P(A) unterschiedlich sind, kann der Gehalt an Polymerblöcken P(A), bei welcher das System noch eine Kugelmorphologie ausbildet, auf oberhalb ca. 30 Gew.-% gesteigert werden. Dies ist besonders zu bevorzugen, wenn eine Erhöhung der inneren Festigkeit der Haftklebmasse nötig ist, sowie zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

[0060] Weiterhin hat es sich im erfindерischen Sinne als vorteilhaft herausgestellt, wenn Blends der obengenannten Blockcopolymeren, enthaltend wenigstens eine Einheit P(A)-P(B)-P(A) mit Blockcopolymeren, welche keine zwei durch einen Block P(B) getrennten Polymerblöcke P(A) enthalten, zum Beispiel mit den invers aufgebauten Blockcopolymeren P(B)-P(A)-P(B),  $[P(B)-P(A)]_nX$  und/oder  $[P(B)-P(A)]_nX[P(B)]_m$ , eingesetzt werden.

[0061] Als Blendkomponenten eignen sich insbesondere die Diblockcopolymeren P(A)-P(B); wobei in den vorgenannten Fällen zur Herstellung der entsprechenden Polymerblöcke P(A) und P(B) die gleichen Monomere wie oben genutzt werden können. Außerdem kann es von Vorteil sein, den vorgenannten Blockcopolymergemischen zur Verbesserung ihrer Eigenschaften Polymere P'(A) und/oder P'(B) zuzusetzen. Dementsprechend stellen diejenigen Systeme eine Weiter-

entwicklung der stripfähigen Systeme dar, bei denen die Haftklebmasse ein Blend eines oder mehrerer Blockcopolymeren mit zumindest einem Blockcopolymer, welches die invers aufgebaute Einheit P(B)-P(A)-P(B) enthält, und/oder mit einem oder mehrerer Diblockcopolymeren P(A)-P(B) darstellt,

- 5     – wobei die Polymerblöcke P(A) (der einzelnen inversen Blockcopolymeren beziehungsweise der Diblockcopolymeren) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen;  
 10     – und wobei die Polymerblöcke P(B) (der einzelnen inversen Blockcopolymeren beziehungsweise der Diblockcopolymeren) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren B repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -100°C bis +10°C aufweisen,

und/oder mit Polymeren P'(A) und/oder P'(B),

- 15     – wobei die Polymere P'(A) Homo- und/oder Copolymere aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymere P'(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,  
 – wobei die Polymere P'(B) Homo- und/oder Copolymere aus den Monomeren B repräsentieren, wobei die Polymere P'(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -100°C bis +10°C aufweisen,  
 – und wobei die Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) bevorzugt mit den Polymerblöcken P(A) beziehungsweise P(B) mischbar sind,

20     darstellt.

[0062] Sofern sowohl Polymere P'(A) und Polymere P'(B) zugemischt sind, werden diese vorteilhaft derart gewählt, daß die Polymere P'(A) und P'(B) nicht homogen miteinander mischbar sind.

25     [0063] Als Monomere für die inversen Blockcopolymeren, die Diblockcopolymeren P(A)-P(B) beziehungsweise für die Polymere P'(A) und P'(B) werden bevorzugt die bereits genannten Monomere der Gruppen A und B eingesetzt.

[0064] Die Diblockcopolymeren weisen bevorzugt eine Molmasse  $M_n$  zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, mehr bevorzugt zwischen 15.000 und 400.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 30.000 und 300.000 g/mol auf. Sie besitzen vorteilhaft eine Polydispersität  $D = M_w/M_n$  von nicht mehr als 3. Es ist günstig, wenn der Anteil der Polymerblöcke P(A) in Bezug auf die Zusammensetzung des Diblockcopolymeren zwischen 3 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 35 Gew.-% liegt.

30     [0065] Typische Einsatzkonzentration von inversen Blockcopolymeren und/oder Diblockcopolymeren im Blend betragen bis zu 250 Gewichts-Teile auf 100 Gewichtsteile Blockcopolymeren enthaltend die Einheit P(A)-P(B)-P(A). Die Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) können als Homo- und auch als Copolymere aufgebaut sein. Sie werden entsprechend dem oben gesagten vorteilhaft derart gewählt, daß sie mit den Blockcopolymeren P(A) beziehungsweise P(B) verträglich sind. Die Kettenlänge der Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) ist in bevorzugter Weise derart gewählt, daß sie die des mit ihr bevorzugt mischbaren bzw. assoziierbaren Polymerblocks nicht übersteigt, vorteilhaft 10% niedriger, sehr vorteilhaft 20% niedriger ist als diese.

35     [0066] In einer vorteilhaften Vorgehensweise enthalten auch die Polymerblöcke P(B) der inversen Blockcopolymeren, der Diblockcopolymeren und/oder die Polymere P'(B) zumindest teilweise eine oder mehrere aufgepfropfte Seitenketten. Auch hier lassen sich graft-from- und graft-to-Prozesse zur Präparation nutzen. Das entsprechend oben hierzu gesagte gilt ebenfalls.

40     [0067] Derart modifizierte inversen Blockcopolymeren, Diblockcopolymeren P(A)-P(B) beziehungsweise Polymere P'(B) eignen sich insbesondere in den Fällen zur Einbringung von aufgepfropften Seitenketten in das Haftklebesystem, wenn die die Einheit P(A)-P(B)-P(A) enthaltenden Copolymerblöcke nicht direkt mit Seitenketten versehen werden können.

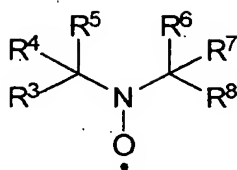
45     [0068] Zur Herstellung der Blockcopolymeren für die erfindungsgemäßen stripfähigen Systeme können prinzipiell alle kontrolliert oder lebend verlaufenden Polymerisationen eingesetzt werden, ebenso auch Kombinationen verschiedener kontrollierter Polymerisationsverfahren. Hierbei seien z. B., ohne den Anspruch auf Vollständigkeit zu besitzen, neben der anionischen Polymerisation die ATRP, die Nitroxid/TEMPO-kontrollierte Polymerisation oder mehr bevorzugt der RAFT-Prozess genannt, also insbesondere solche Verfahren, die eine Kontrolle der Blocklängen, Polymerarchitektur oder auch, aber nicht notwendigerweise, der Taktizität der Polymerkette erlaubt.

50     [0069] Radikalische Polymerisationen können in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und/oder organischer Lösungsmittel mit Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit für radikalische Prozesse beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – typischerweise zwischen 6 und 72 h.

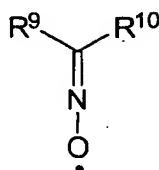
55     [0070] Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan, n-Heptan oder Cyclohexan), Ketone (wie Aceton oder Methyläthylketon), Siedegrenzenbenzin, aromatische Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol oder Gemische vorgenannter Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wäßrigen Medien beziehungsweise Gemischen aus organischen und wäßrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden vorteilhaft übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorengemische eignen sich hervorragend.

60     [0071] Zur Radikalstabilisierung werden in günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs (VIIIa) oder (VIIIb) eingesetzt:

65



(VIIIa)



(VIIIb)

wobei  $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$  unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
- iii) Ester  $-\text{COOR}^{11}$ , Alkoxide  $-\text{OR}^{12}$  und/oder Phosphonate  $-\text{PO}(\text{OR}^{13})_2$ , wobei  $R^{11}, R^{12}$  oder  $R^{13}$  für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

[0072] Verbindungen der (VIIIa) oder (VIIIb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein (vorrangig in dem Sinne, daß zumindest einer der oben genannten Reste eine derartige Polymerkette darstellt) und somit zum Aufbau der Blockcopolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

[0073] Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation von Verbindungen des Typs:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxyl (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxyl (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- t-Butyl-t-amyl Nitroxid

[0074] US 4,581,429 A offenbart ein kontrolliert radikalisches Polymerisationsverfahren, das als Initiator eine Verbindung der Formel  $R^1R^{11}N-O-Y$  anwendet, worin Y eine freie radikalische Spezies ist, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen weisen aber im allgemeinen geringe Umsätze auf. Besonders problematisch ist die Polymerisation von Acrylaten, die nur zu sehr geringen Ausbeuten und Molmassen abläuft. WO 98/13392 A1 beschreibt offenkettige Alkoxyaminverbindungen, die ein symmetrisches Substitutionsmuster aufweisen. EP 735 052 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Elastomere mit engen Molmassenverteilungen. WO 96/24620 A1 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, bei dem sehr spezielle Radikalverbindungen wie z. B. phosphorhaltige Nitroxide, die auf Imidazolidin basieren, eingesetzt werden. WO 98/44008 A1 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Morpholin, Piperazinonen und Piperazindionen basieren. DE 199 49 352 A1 beschreibt heterozyklische Alkoxyamine als Regulatoren in kontrolliert radikalischen Polymerisationen. Entsprechende Weiterentwicklungen der Alkoxyamine bzw. der korrespondierenden freien Nitroxide verbessern die Effizienz zur Herstellung von Polyacrylaten (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society, Frühjahr 1997; Husemann, Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

[0075] Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode läßt sich in vorteilhafter Weise zur Synthese der Blockcopolymere die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1) eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.

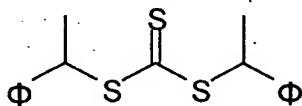
[0076] Weiterhin vorteilhaft kann das erfindungsgemäß eingesetzte Blockcopolymer über eine anionische Polymerisation hergestellt werden. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z. B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

[0077] Das lebende Polymer wird im allgemeinen durch die Struktur  $PL(A)-Me$  repräsentiert, wobei Me ein Metall der Gruppe I des Periodensystems, wie z. B. Lithium, Natrium oder Kalium, und  $P_L(A)$  ein wachsender Polymerblock aus den Monomeren A. Die Molmasse des herzustellenden Polymerblocks wird durch das Verhältnis von Initiatorkonzentration zu Monomerkonzentration vorgegeben. Zum Aufbau der Blockstruktur werden zunächst die Monomere A für den

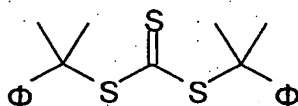
Aufbau eines Polymerblocks P(A) hinzugegeben, dann wird anschließend durch Zugabe der Monomere B ein Polymerblock P(B) angeknüpft und sowie nachfolgend durch erneute Zugabe von Monomeren A ein weiterer Polymerblock P(A) anpolymerisiert, so daß ein Triblockcopolymer P(A)-P(B)-P(A) entsteht. Alternativ kann P(A)-P(B)-M durch eine geeignete difunktionelle Verbindung gekuppelt werden. Auf diesem Weg sind auch Sternblockcopolymere  $[(P(B)-P(A))_n]X$  zugänglich. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B. n-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Ferner sind Initiatoren auf Basis von Samarium-Komplexen zur Polymerisation von Acrylaten bekannt (Macromolecules, 1995, 28, 7886) und hier einsetzbar.

[0078] Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie beispielsweise 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Cointiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Cointiatoren sind unter anderem Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen. In einer sehr bevorzugten Version sind die Liganden und Cointiatoren so gewählt, daß Acrylatmonomere, wie z. B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, direkt polymerisiert werden können und nicht im Polymer durch eine Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol generiert werden müssen.

[0079] Als sehr bevorzugter Herstellprozeß wird eine Variante der RAFT-Polymerisation (reversible additionfragmentation chain transfer polymerization) durchgeführt. Der Polymerisationsprozeß ist z. B. in den Schriften WO 98/01478 A1 und WO 99/31144 A1 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung von Triblockcopolymeren eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate der allgemeinen Struktur  $R^{III}-S-C(S)-S-R^{III}$  (Macromolecules 2000, 33, 243-245), mittels derer in einem ersten Schritt Monomere für die Endblöcke P(A) polymerisiert werden. In einem zweiten Schritt wird anschließend der Mittelblock P(B) synthetisiert. Nach der Polymerisation der Endblöcke P(A) kann die Reaktion abgebrochen und reinitiiert werden. Ferner kann auch ohne Reaktionsunterbrechung sequentiell polymerisiert werden. In einer sehr vorteilhaften Variante werden beispielsweise die Trithiocarbonate (IX) und (XI) zur Polymerisation eingesetzt, wobei  $\Phi$  ein Phenylring, der unfunktionalisiert oder durch Alkyl- oder Arylsubstituenten, die direkt oder über Ester- oder Etherbrücken verknüpft sind, funktionalisiert sein kann, oder eine Cyanogruppe sein kann. Der Phenylring  $\Phi$  kann optional einen oder mehrere Polymerblöcke, beispielsweise Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren oder Poly(meth)acrylat, das entsprechend der Definition für P(A) oder P(B) aufgebaut sein kann, oder Polystyrol tragen, um nur einige zu nennen. Funktionalisierungen können beispielsweise Halogene, Hydroxygruppen, Epoxidgruppen, stickstoff- oder schwefelenthaltende Gruppen sein, ohne daß diese Liste Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.



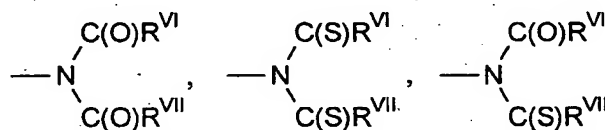
(IX)



(X)

[0080] Außerdem können Thioester der allgemeinen Struktur  $R^{IV}-C(S)-S-R^V$  zum Einsatz kommen, insbesondere, um asymmetrische Systeme herzustellen. Dabei können  $R^{IV}$  und  $R^V$  unabhängig von einander gewählt werden und  $R^{IV}$  ein Rest aus einer der folgenden Gruppen i) bis iv) und  $R^V$  ein Rest aus einer der folgenden Gruppen i) bis iii) sein kann:

- i)  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl,  $C_2$ - bis  $C_{18}$  Alkenyl,  $C_2$ - bis  $C_{18}$ -Alkynyl, jeweils linear oder verzweigt; Aryl-, Phenyl-, Benzyl-, aliphatische und aromatische Heterozyklen.  
 ii)  $-NH_2$ ,  $-NH-R^{VI}$ ,  $-NR^{VI}R^{VII}$ ,  $-NH-C(O)-R^{VI}$ ,  $-NR^{VI}-C(O)-R^{VII}$ ,  $-NH-C(S)-R^{VI}$ ,  $-NR^{VI}-C(S)-R^{VII}$ ,



wobei  $R^{VI}$  und  $R^{VII}$  unabhängig voneinander gewählte Reste aus der Gruppe i) sind.

iii)  $-S-R^{VIII}$ ,  $-S-C(S)-R^{VIII}$ , wobei  $R^{VIII}$  ein Rest aus einer der Gruppen i) oder ii) sein kann.

iv)  $-O-R^{VIII}$ ,  $-O-C(O)-R^{VIII}$ , wobei  $R^{VIII}$  ein Rest gewählt aus einer der Gruppen i) oder ii) sein kann.

[0081] In Verbindung mit den obengenannten kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden Initiatorsysteme bevorzugt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-initiatoren. Prinzipiell eignen sich hierfür jedoch alle für Acrylate bekannten üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E19a, S. 60 ff beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise angewendet. Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen. Als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt: Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Di-tertbutylperoxid, Azodiisobutyronitril, Diisopropylpercarbonat, tert-Butylperoxoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Variante wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexylnitril) (Vazo 88®, DuPont®) oder 2,2-Azo-bis-(2-methylbutannitril) (Vazo 67®, DuPont®) verwendet. Weiterhin können auch Radikalquellen verwendet werden, die erst unter UV-Bestrahlung Radikale freisetzen.

[0082] Beim konventionellen RAFT-Prozess wird zumeist nur bis zu geringen Umsätzen polymerisiert (WO 98/01478 A1), um möglichst enge Molekulargewichtsverteilungen zu realisieren. Durch die geringen Umsätze lassen sich diese Polymere aber nicht als Haftklebmassen und insbesondere nicht als Schmelzhafkleber einsetzen, da der hohe Anteil an Restmonomeren die klebtechnischen Eigenschaften negativ beeinflusst, die Restmonomere im Aufkon-

zentrationenprozeß das Lösemittelrecyclat verunreinigen und die entsprechenden Selbstklebebänder ein sehr hohes Ausgasungsverhalten zeigen würden. Um diesen Nachteil niedriger Umsätze zu umgehen, wird in einer besonders bevorzugten Auslegung die Polymerisation mehrfach initiiert. Diese Neuerung ist Teil der vorliegenden Anmeldung.

[0083] Erfindungsgemäß wird das Lösemittel daher bevorzugt in einem Aufkonzentrationsextruder unter vermindertem Druck abgezogen, wozu beispielsweise Ein- oder Doppelschneckenextruder eingesetzt werden können, die bevorzugt das Lösemittel in verschiedenen oder gleichen Vakuumstufen abdestillieren und über eine Feedvorwärmung verfügen.

[0084] Übliche Mengen an Blockcopolymeren oder deren Mischungen (Blends) in der Haftklebemasse können beispielsweise mehr als 25 Gew.-%, bevorzugt mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Haftklebemasse, betragen. Das Mischungsverhältnis mit weiteren Komponenten wird entsprechend der gewünschten Eigenschaften gewählt.

[0085] Zur vorteilhaften Weiterentwicklung können den blockcopolymerhaltigen Haftklebemassen Klebharze beige-mischt werden. Prinzipiell lassen sich alle in dem entsprechenden Polyacrylatmittelblock P(B) löslichen Harze verwenden. Geeignete Klebharze umfassen unter anderem Kolophonium und Kolophoniumderivate (Kolophoniumester, auch durch z. B. Disproportionierung oder Hydrierung stabilisierte Kolophoniumderivate), Polyterpenharze, Terpenphenolharze, Alkylphenolharze, aliphatische, aromatische und aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffharze, um nur einige zu nennen. Vorrangig werden solche Harze gewählt, die vorzugsweise mit dem Elastomerblock verträglich sind. Der Gewichtsanteil der Harze an der Haftklebemasse beträgt typischerweise bis zu 40 Gew.-%, mehr bevorzugt bis zu 30 Gew.-%. Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), Füllstoffe (z. B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titandioxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z. B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt werden.

[0086] Bevorzugt wird die innere Festigkeit (Kohäsion) der Haftklebemasse durch die physikalische Vernetzung der Polymerblöcke P(A) erzeugt. Die so erhaltene physikalische Vernetzung ist typischerweise thermoreversibel. Für eine nichtreversible Vernetzung können die Haftklebemassen zusätzlich chemisch vernetzt werden. Hierzu können die acrylatblockcopolymerhaltigen Haftklebemassen, welche für die erfindungsgemäßen stripfähigen Systeme eingesetzt werden, optional verträgliche Vernetzersubstanzen enthalten. Als Vernetzer eignen sich z. B. Metallchelate, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Amine oder multifunktionelle Alkohole. Auch multifunktionelle Acrylate lassen sich vorteilhaft als Vernetzer für eine actinische Bestrahlung verwenden.

[0087] Zur optionalen Vernetzung mit UV-Licht werden den polyacrylathaltigen Blockcopolymeren, welche in den erfindungsgemäßen Systemen zum Einsatz kommen, UV-absorbierende Photoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651® von Fa. Ciba Geigy®), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte  $\alpha$ -Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxypropionphenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(Oethoxycarbonyl)oxim.

[0088] Die oben erwähnten und weitere einsetzbare Photoinitiatoren, unter anderem vom Typ Norrish I oder Norrish II, können folgenden Reste enthalten: Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxyalkylphenon-, Phenylcyclohexylketon-, Anthrachinon-, Trimethylbenzoylphosphinoxid-, Methylthiophenylmorpholinketon-, Aminoketon-, Azobenzoin-, Thioxanthon-, Hexarylbisimidazol-, Triazin-, oder Fluoren, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkyloxygruppen und/oder einer oder mehreren Aminogruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird von Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend kann Carroy et al. in "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London zu Rate gezogen werden.

[0089] Prinzipiell ist es auch möglich, die erfindungsgemäß eingesetzten Haftklebemassen mit Elektronenstrahlen zu vernetzen. Typische Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen können, sind Linearkathodensysteme, Scannersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche Beschreibung des Stands der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV und 300 kV. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere zwischen 20 und 100 kGy.

#### Selbstklebebänder

#### Produktaufbauten

[0090] Die stripfähigen Systemen können insbesondere aufgebaut sein aus:

- a) einschichtigen Klebstofffolien bestehend aus einer Haftklebeschicht, welche als Basispolymer ein oder mehrere Acrylat-Blockcopolymere enthält.
- b) mehrschichtigen Klebstofffolien, welche als Haftklebeschicht ein- oder beidseitig eine solche auf Basis von Acrylat-Blockcopolymeren nutzt.

[0091] Klebstofffolien gemäß der erfinderischen stripfähigen Systeme können bevorzugt

- entsprechend DE 44 28 587 A1, DE 198 42 864 A1, DE 198 42 864 A1, DE 198 42 865 A1, DE 199 38 693 A1 ausgeformt sein,

- entsprechend DE 44 31 914 A1 mit zur Haftklebemasse abhäsiv ausgerüsteten nicht haftklebrigen Abdeckungen modifiziert sein,
- in Produkten entsprechend DE 43 39 604 A1 eingesetzt werden,
- mit einem Anfasser entsprechend DE 42 22 849 A1, WO 98/03601 A1, DE 196 27 400 A1 ausgestattet sein,
- in Produkten entsprechend DE 196 49 727 A1, DE 196 49 728 A1, DE 196 49 729 A1, DE 198 20 858 A1 als alleinige Haftklebemasse oder als äußere Lage in mehrschichtigen Klebstofffolien eingesetzt werden.

[0092] Die erfindungsgemäßen stripfähigen Systeme weisen vorteilhaft einen der im folgenden näher beschriebenen Produktaufbauten auf:

#### a) Einschichtige Produktaufbauten

[0093] Auf Grund der hohen Kohäsion der Acrylatblockcopolymeren können acrylatblockcopolymerhaltige Selbstklebestreifen oder -folien aus einer Einzelschicht a (Fig. 1) mit einer Dicke von bis zu mehreren Millimetern hergestellt werden. Infolge der intrinsischen UV-Stabilität benötigen entsprechende Selbstklebestreifen/-folien keine oder nur sehr geringe Mengen an Lichtschutzmitteln. Wasserklar transparente Ausführungsformen hoher Lichtstabilität sind daher leicht zugänglich. Die Selbstklebestreifen/-folien weisen bevorzugt eine Dicke von größer 100 µm, mehr bevorzugt von größer 350 µm auf.

[0094] Die Form der Selbstklebestreifen kann beispielsweise rechteckig oder auch zum Ende der Klebestreifen hin sich verjüngend ausgestaltet sein, z. B. entsprechend DE 44 28 587 A1 und DE 198 42 865 A1, was aber andere Formen nicht ausschließt.

#### b) Mehrschichtaufbauten

[0095] Des weiteren können basierend auf die erfindungsgemäßen Acrylatblockcopolymeren enthaltenden stripfähigen Systeme mehrschichtige Selbstklebestreifen/-folien genutzt werden, z. B. zweischichtige, dreischichtige oder auch Multischichtsysteme (siehe Fig. 2: Dreischichtaufbau; Fig. 3: Zweischichtaufbau).

[0096] Die erfindungsgemäßen stripfähigen Systeme sind gleichfalls nutzbar in Form von Mehrschichtaufbauten, welche Schichten beinhalten, die keine der wie zuvor beschriebenen Acrylatblockcopolymeren enthalten. Entsprechende dreischichtige Selbstklebebander enthalten z. B. eine Mittelschicht b und zwei Deckschichten a und a' (Fig. 2). Schicht b kann beispielsweise Elastomere wie Naturkautschuk, synthetisches Polyisopren, Polybutadien oder thermoplastische Elastomere wie Styrolblockcopolymeren (z. B. Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Butadien-Styrol bzw. deren hydrierte Analoga Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol und Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol) bzw. die zu vorgenannten Styrolblockcopolymeren analogen PMMA-haltigen Polymere Poly(MMA-Isopren-MMA), Poly(MMA-Butadien-MMA), Poly(MMA-Ethylen/Propylen-MMA) und Poly(MMA-Ethylen/Butylen-MMA) in reiner oder in mit Harzen und/oder anderen Additiven abgemischter Form enthalten. Die Dicke der Schicht b beträgt bevorzugt mindestens 50 µm, besonders bevorzugt mindestens 100 µm.

[0097] Die Deckschichten a und a' bestehen aus acrylatblockcopolymerhaltigen Haftklebmassen, wie sie vorstehend beschrieben sind, wobei a und a' von gleichem oder unterschiedlichem Aufbau sein kann. Acrylatblockcopolymerhaltige Deckschichten können unterschiedliche oder gleiche Dicken aufweisen und sind typischerweise mindestens 10 µm, mehr bevorzugt mindestens 25 µm dick.

[0098] Stripfähige Systeme in Form von Zweischichtsystemen bestehen aus zwei Schichten a und b (Fig. 3).

[0099] Schicht b kann beispielsweise aus Elastomeren wie z. B. Naturkautschuk oder thermoplastischen Elastomeren wie z. B. Acrylatblockcopolymeren oder Styrolblockcopolymeren mit Polydien-Mittelblöcken in reiner oder mit Harzen und/oder anderen Additiven abgemischter Form aufgebaut sein. Schicht b ist insbesondere durch eine Dicke von mindestens 10 µm gekennzeichnet, bevorzugt durch eine Dicke von nicht weniger als 25 µm, mehr bevorzugt durch eine Dicke von nicht weniger als 100 µm. Die Deckschicht a besteht aus acrylatblockcopolymerhaltigen Haftklebmassen, wie sie vorstehend beschrieben sind. Die Deckschicht weist typischerweise eine Dicke von nicht weniger als 10 µm, mehr bevorzugt nicht weniger als 25 µm auf.

[0100] Die Form der Selbstklebestreifen kann auch hier rechteckig oder auch zum Ende der Klebestreifen hin sich verjüngend ausgestaltet sein, z. B. entsprechend DE 44 28 587 A1 und DE 198 42 865 A1, was aber andere Formen nicht ausschließt.

#### c) Doppelseitiges, trägerhaltiges Klebeband

[0101] Acrylatblockcopolymeren erlauben außerdem den Aufbau von trägerhaltigen doppelseitigen Selbstklebebandern/-folien, die als Mittelschicht wahlweise Folienträger enthalten können, um die Kohäsion weiter zu verbessern, oder auch schaumstoffhaltige Träger, die z. B. zu einer verbesserten Anpassung der Selbstklebestreifen/-folien an raue Substratoberflächen führen können.

#### Prüfmethode

##### A: Tackverlust

[0102] Es wurden Abzugskräfte an verstreckten und unverstreckten Selbstklebefolien mit Hilfe eines Probe-Tack-Geräts (Texture Analyser TA XT2iHR der Fa. Stable Microsystems) gemessen. Dazu wurden die stripfähigen Selbstklebebander jeweils verstreckt und unverstreckt auf ein auf einem Stahlträger fixierten doppelseitigen Klebeband verklebt, um den Verstreckungsgrad (500%) während der Messung konstant zu halten. Zur Messung der maximalen Ablösekraft



wurde ein aus poliertem Stahl bestehender Stempel mit kugelförmiger Oberfläche (Durchmesser 1,2 cm) mit einer Andruckkraft von 2 N; einer Anfahrtsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min, einer Abzugsgeschwindigkeit von 5 mm/min und einer Kontaktzeit von 0,01 s benutzt. Erfasst wird die maximal auftretende Kraft beim Ablöseprozess  $F_{\max}$ . Von jedem der Muster werden zehn Messwerte an unterschiedlichen Stellen der Selbstklebestreifenoberfläche ermittelt. Der Tackverlust in % wird angegeben als

$$\left(1 - \frac{\bar{F}_{\max}(\text{gedehnt})}{\bar{F}_{\max}(\text{ungedehnt})}\right) \cdot 100.$$

[0103] Zwischen Fingertack und der auf diese Weise gemessenen maximalen Ablösekraft existiert näherungsweise nachfolgende Korrelation:

$F_{\max}$	Fingertack
0,5 N	Sehr niedrig (--)
1 N – 3 N	Niedrig (-)
3 N – 6 N	Mittel (0)
6 N – 8 N	Hoch (+)
> 8 N	Sehr hoch (++)

#### B. Zugfestigkeit, Reißdehnung, Spannungswerte

[0104] Die Prüfung erfolgte gemäß DIN 53504 (Mai 1994) unter Verwendung der dort beschriebenen Schulterstäbe S2. Die Durchführung des Zugversuches erfolgte analog Abschnitt 6.4.1 b) mit einem Ansatzmeßsystem (nicht berührungslos), wobei aber entgegen der dort gemachten Angaben zur Aufnahme der Kraft-Längenänderungs-Kurve mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 300 mm/min gearbeitet wurde. Die Auswertung erfolgte gemäß der Abschnitte 7.2, 7.3 und 7.4.

#### C. Scherstandzeiten

[0105] Die Prüfung erfolgte gemäß PSTC-7. Auf eine 25 µm dicke PET-Folie wird eine 50 µm dicke Haftklebeschicht aufgebracht. Ein 1,3 cm breiter Streifen dieses Musters wird auf einem polierten Stahlplättchen auf einer Länge von 2 cm mit einer 2 kg-Rolle durch dreimaliges doppeltes Überrollen verklebt. Die Plättchen werden für 30 min unter Testbedingungen (Temperatur und Luftfeuchtigkeit), aber ohne Last equilibriert. Dann wird das Testgewicht angehängt, so daß eine Scherbeanspruchung parallel zur Verklebungsfläche entsteht, und die Zeit gemessen, bis die Verklebung versagt. Ist eine Haltezeit von 10.000 min erreicht, so wird der Versuch vor Versagen der Klebbindung abgebrochen.

#### D. Klebkraft

[0106] Die Prüfung der Schälfestigkeit (Klebkraft) erfolgte gemäß PSTC-1. Auf eine 25 µm dicke PET-Folie wird eine 50 µm dicke Haftklebeschicht aufgebracht. Ein 2 cm breiter Streifen dieses Musters wird auf einer Stahlplatte durch dreimaliges doppeltes Überrollen mittels einer 2 kg Rolle verklebt. Die Stahlplatte wird eingespannt und der Selbstklebestreifen über sein freies Ende an einer Zugprüfmaschine unter einem Schälwinkel von 180° abgezogen.

#### E. Stripkraft

[0107] Zur Ermittlung der beim Ablösen durch dehndes Verstrecken auftretenden Ablösekraft (Stripkraft) wird ein Selbstklebestreifen der Abmessungen 50 mm × 20 mm (Länge × Breite) zwischen zwei Stahlplatten (deckungsgenau zueinander angeordnet) der Abmessungen 50 mm × 30 mm durch zweimaliges doppeltes Überrollen mittels einer 2 kg-Rolle derart verklebt, daß ein ausreichender Anfasserbereich für die Befestigung in den Klemmbacken eines Kraftmeßgeräts übersteht, und anschließend mit einer Kraft von 500 N für 6 Sekunden gepreßt. Die Verklebungen werden 24 h bei +40°C gelagert. Die Stahlplatten tragen an ihrem unteren Ende je eine Bohrung zur Aufnahme eines S-förmigen Stahlhakens. Das untere Ende des Stahlhakens trägt eine weitere Stahlplatte, über die die Prüfanordnung zur Messung in der unteren Klemmbacke einer Zugprüfmaschine fixiert werden kann. Nach Rekonditionierung auf RT wird der Klebfolienstreifen mit einer Zuggeschwindigkeit von 1000 mm/min parallel zur Verklebungsebene herausgelöst. Dabei wird die erforderliche Ablösekraft (Stripkraft) in N/cm gemessen. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Maximalspannungswerten aus den Zug/Dehnungs-Experimenten werden die Ergebnisse der Stripkraftbestimmungen in Einheiten von MPa angegeben, also in Form einer Stripspannung. Die Stahlplatten werden abschließend auf vorhandene Klebmasserückstände überprüft.

#### F. Thermoscherweg

[0108] Der zu vermessende Selbstklebefilm wird derart auf einer vertikalen, temperierbaren, 1 mm starken Substrat-



platte aus geschliffenem V2A-Stahl fixiert, daß er etwa 3 mm über diese nach oben hinausragt. Dazu wurde er durch zweimaliges doppeltes Überrollen mittels einer 2 kg-Rolle fixiert. Die verklebte Fläche beträgt 13 mm x 10 mm (Höhe x Breite). Im verklebten Bereich wird der Filmträger mittig in etwa 6 mm Breite mit einem 100 µm starken, mit einer Haftklebmasse versehenen PETP-Träger rückseitig verstärkt. Der Verstärkungsfilm ragt etwa 1 mm nach oben über den zu vermessenden Selbstklebefilm hinaus. Zur Aufnahme der Scherwege dient eine Tauchspule (differentieller HF-Transformator), die mit ihrem Taster auf dem Hilfsträger aufliegt. Bei Anlegen einer Scherspannung, die durch Anhängen eines Gewichtes an den Selbstklebestreifen erfolgt, wird der Stift der Tauchspule entsprechend der im verklebten Bereich eintretenden Scherdeformation ausgelenkt. Dies führt innerhalb des nutzbaren Meßbereiches von 2500 µm zu einer linearen Veränderung der induzierten elektrischen Spannung in der Empfängerspule. Detektiert wird die Summe aus elastischer und viskoser Scherverformung. Die Auflösungsgenauigkeit der Meßapparatur liegt bei etwa 1,2 µm. Über eine Heizsteuerung wird ein Temperaturprogramm (Starttemperatur: +30°C; Endtemperatur: +180°C; Heizrate 2 K/min) gefahren. Ermittelt wird die Temperatur bei einem erreichten Scherweg von 250 µm ( $T_{250\mu m}$ ) sowie die Temperatur beim Versagen der Verklebung ( $T_{Bruch}$ ).

#### G. Alterungsbeständigkeit

[0109] Klebstreifen einer Breite von 2 cm wurden auf Glasplatten durch zweimaliges doppeltes Überrollen mittels einer 2 kg-Rolle verklebt und für 7 Tage unter einer Sonnenlichtlampe (Osram Ultra Vitalux 300 W) bestrahlt. Der Abstand zwischen Probe und Lichtquelle betrug 35 cm, die Temperatur im Bestrahlungsraum +50°C. Die bestrahlte Probe wurde optisch auf Verfärbung untersucht und mit einer unbestrahlten Probe verglichen. Anschließend wurde ein Klebkrafttest analog PSTC-1 (siehe auch Methode D in der vorliegenden Schrift) durchgeführt und mit einer unbestrahlten Probe verglichen. Nach Abzug der Haftklebmasse von der Glasplatte wurde die Substratoberfläche auf etwaige Klebmassenrückstände untersucht.

#### Prüfmusterherstellung

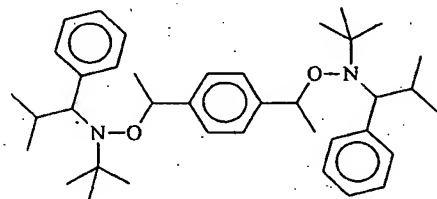
##### Herstellung eines RAFT-Reglers

[0110] Die Herstellung des Reglers Bis-2,2'-phenylethyltrithiocarbonats (IX) erfolgte ausgehend von 2-Phenylethylbromid mit Dischwefelkohlenstoff und Natriumhydroxid nach einer Vorschrift von Synth. Comm., 1988, 18 (13), 1531. Ausbeute 72%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,20–7,40 ppm (m, 10H); 3,81 ppm (m, 1H); 3,71 ppm (m, 1H); 1,59 ppm (d, 3H); 1,53 ppm (d, 3H).

#### Herstellung von Nitroxiden

##### (a) Herstellung des difunktionellen Alkoxyamins (XI)

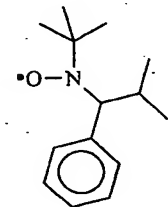
[0111] Es wurde analog der Versuchsvorschrift aus Journal of American Chemical Society, 1999, 121 (16), 3904 vorgegangen. Als Ausgangsstoffe wurden 1,4-Divinylbenzol und Nitroxid (XII) eingesetzt.



(XI)

##### (b) Herstellung des Nitroxids (XII) (2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-nitroxid)

[0112] Es wurde analog der Versuchsvorschrift aus Journal of American Chemical Society, 1999, 121 (16), 3904 vorgegangen.



(XII)

Handelsname	Struktur	Hersteller
Vazo 67	2,2'-Azobis-(2-methylbutannitril)	DuPont
Kraton D1102	PS-PB-PS, 29 % Styrolgehalt, ca. 20 % PS-PB Diblockgehalt	Shell Chemicals
Regalite R1100	Hydriertes C9-Klebstharz	Hercules
Norsolene M1080	C9-C5-Klebstharz	Cray Valley
Dertophene T 110	Terpenphenol-Klebstharz	DRT
Desmodur L75	Aromatisches Isocyanat	Bayer AG

## Beispiel 1

## Herstellung PS-P(BuA/AA)-PS

(i) In einem für die radikalische Polymerisation konventionellem Reaktor werden unter Stickstoffatmosphäre 362 g Styrol und 3,64 g Regler (IX) vorgelegt. Es wird auf 110°C erhitzt und mit 0,1 g Vazo 67® (DuPont) initiiert. Für 24 Stunden wird bei 110°C gerührt, dann mit weiteren 0,1 g Vazo 67® initiiert und weitere 24 Stunden polymerisiert. Während der Polymerisation steigt die Viskosität merklich an. Zur Kompensation werden 150 g Toluol zugegeben. (ii) In einem zweiten Schritt wird dem Produkt aus (i) 2,285 kg n-Butylacrylat (BuA), 97 g Acrylsäure (AA) und 750 g Aceton zugefügt. Es wird auf 60°C erwärmt und mit 0,75 g Vazo 67 initiiert. Nach 3 Stunden wird nochmals mit 0,75 g Vazo 67® nachinitiiert. Nach 5 Stunden wird mit 400 g Aceton verdünnt. Nach 14 Stunden ist die Polymerisation beendet und es wird abgekühlt.

[0113] Das erhaltene Produkt wurde im Vakuumtrockenschrank bei 10 Torr und 45°C 12 Stunden lang aufkonzentriert. Charakterisierung: PS-P(BuA/AA)-PS;  $M_n = 176$  kg/mol;  $M_w/M_n$ (GPC) = 1,8; Comonomergehalte: 13% Styrol, 4% Acrylsäure, 83% n-Butylacrylat; Umsatz 96%. (Molmassenangaben aus GPC gegen Polystyrol-Standards).

## Beispiel 2

## Herstellung PMMA-PBuA-PMMA

[0114] Allgemeine Durchführung: Eine Mischung aus dem Alkoxyamin (XI) und dem Nitroxid (XII) (10 Mol-% zu Alkoxyamin (XI)) wird mit dem Monomeren B (für den späteren Polymerblock P(B)) gemischt, mehrmals unter Herabkühlen auf -78°C entgast und anschließend in einem geschlossenen Behälter unter Druck auf 110°C erhitzt. Nach 36 h Reaktionszeit wird das Monomer A (für den späteren Polymerblock P(A)) hinzugegeben und weitere 24 Stunden bei dieser Temperatur polymerisiert.

[0115] In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (XI), 0,0287 g des freien Nitroxids (XII), 500 g n-Butylacrylat (B) und 105 g Methylmethacrylat (A) eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Blockcopolymer PMMA-PBuA-PMMA in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert.

[0116] Das erhaltene Produkt wurde im Vakuumtrockenschrank bei 10 Torr und 45°C 12 Stunden lang aufkonzentriert. Charakterisierung: PMMA-PBuA-PMMA  $M_n = 186$  kg/mol ( $M_w/M_n$ (GPC) = 1,7); 17% Methylmethacrylat, 83% n-Butylacrylat; Umsatz 94%.

## Beispiel 3

## Vergleichsprobe 1

[0117] Zum Vergleich wurden handelsübliche tesa® Powerstrips® untersucht, welche ein einschichtiges, auf Styrolblockcopolymer (enthaltend Blockcopolymer mit nicht hydrierten Elastomerblöcken), Klebstharz und Additiven bestehendes trägerloses Selbstklebesystem darstellen (vgl. DE 42 22 849 C2).

## Beispiel 4

## Vergleichsprobe 2

[0118] Ferner wurde ein chemisch vernetztes Acrylatcopolymer ("Vernetztes Acrylat") untersucht, das durch klassi-

sche radikalische Polymerisation hergestellt wurde. Die Zusammensetzung beträgt 48,5% n-Butylacrylat, 48,5% 2-Ethylhexylacrylat, 2% Glycidylmethacrylat, 1% Acrylsäure, vernetzt mit Desmodur L75 und Zinkchlorid. Vergleichsprobe 2 enthielt zu 30% das Klebharz Dertophene T110®.

#### Herstellung stripfähiger Selbstklebebänder

(i) Einschichtsysteme wurden durch Pressen (temperierbare Presse: Typ KHL 50 der Fa. Bucher-Guyer) des lösungsmittelfreien Materials bei 180°C unter 600 kg für 5 min und anschließend unter 6 t für 1 min sowie Ausstanzen von 20 mm × 50 mm großen Selbstklebestreifen erhalten.

(ii) Dreischichtsysteme wurden erhalten durch Ausstreichen der Haftklebeschicht a auf ein silikonisiertes Trennpapier, anschließendes Umkaschieren auf einen zuvor durch Pressen hergestellten Elastomerkern (bestehend aus 60 Tln. Kraton D 1102 und 40 Tln. Regalite R 1100) und anschließendes Ausstanzen von 20 mm × 50 mm großen Selbstklebestreifen. Die Anbindung der Deckschicht an den Kern ist so gut, daß nach Verklebung und Wiederablösung durch Verstrecken die Deckschichten auf dem Elastomerkern verbleiben und das Substrat rückstandsfrei zurückbleibt.

(iii) Trägerhaltige Systeme mit schaumstoffhaltigem Träger wurden hergestellt, indem die Deckschicht auf silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen wurde, auf den fluorvorbehandelten Schaum umkaschiert wurde und anschließend zu 20 mm × 50 mm großen Selbstklebestreifen ausgestanzt wurden. Auf Folienträger wurde die Haftklebmasse direkt beschichtet.

#### Beispiele

[0119] Als Beispiel seien hier folgende stripfähigen Selbstklebestreifen vorgestellt:

Bezeichnung	Produktaufbau	Schichtdicke	Materialien
Klebestreifen 1	Einschichtig	a = 760 µm	a: PS-P(BuA/AA)-PS
Klebestreifen 2	Dreischichtig	a = 50 µm b = 700 µm a' = 50 µm	a: PS-P(BuA/AA)-PS b: Kraton D1102 + 40% Regalite R1100 a': PS-P(BuA/AA)-PS
Klebestreifen 3	Dreischichtig	a = 50 µm b = 700 µm a' = 50 µm	a: PMMA-PBuA-PMMA b: Kraton D1102 + 40% Regalite R1100 a': PMMA-PBuA-PMMA
Klebestreifen 4	Einschichtig	a = 650 µm	a: PMMA-PBuA-PMMA
tesa®	Einschichtig	a = 650 µm	a: siehe oben
Powerstrip®			

(MMA: Methylmethacrylat; BuA: Butylacrylat; AA: Acrylsäure; S: Styrol; P: Poly-)

[0120] Zunächst sollen die mechanischen Eigenschaften einiger Beispielaufbauten von erfindungsgemäßen stripfähigen Systemen (Selbstklebestreifen) diskutiert werden. Es ist bekannt, daß die Reißdehnung von Acrylatblockcopolymeren diejenige polydienenthaltender Styrolblockcopolymeren typischerweise nicht erreicht (G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk, H. E. Schroeder (Hrsg.), Thermoplastic Elastomers, 2. Aufl., 1996, C. Hanser Verlag, München).

[0121] Dies belegen gleichfalls die Messungen am Klebestreifen 4. Die Verwendung von aus mehreren Schichten aufgebauten Selbstklebestreifen, die hochdehnbare Mittelschichten auf Basis von Styrolblockcopolymeren enthalten, führt, wie am Klebestreifen 3 zu erkennen, zu einer deutlichen Verbesserung dieser Eigenschaft. Überraschenderweise reißen die Außenschichten enthaltend Acrylatblockcopolymer auch bei hohen Verstreckungen, wie sie beim dehnenen Herauslösen der Klebestreifen aus einer Klebfuge auftreten, nicht. Gleichfalls wird kein Ablösen der Deckschichten von der styrolblockcopolymerhaltigen Mittelschicht beobachtet.

[0122] Es zeigt sich überraschenderweise ferner am Beispiel des Klebestreifen 1, daß eine Mittelschicht hoher Reißdehnung gar nicht in jedem Fall notwendig ist, um mit acrylatblockcopolymerhaltigen Selbstklebestreifen eine hohe Reißdehnung zu erreichen. Klebestreifen 1 ist als Einschichtsystem konzipiert und enthält Polystyrolendblöcke. Die Reißdehnung für diese System liegt erstaunlicherweise bei fast 1000%.

Bezeichnung	Max. Spannung $\sigma_{\max}$	Max. Dehnung $\epsilon_{\max}$	Stripspannung
Klebestreifen 1	9,5 MPa	960 %	0,8 MPa
Klebestreifen 2	5,9 MPa	870 %	1,2 MPa
Klebestreifen 3	7,0 MPa	900 %	1,2 MPa
Klebestreifen 4	5,9 MPa	450 %	--
tesa® Powerstrip®	11,3 MPa	1230 %	1,8 MPa

[0123] Ein guter qualitativer Test, der zeigt, ob eine Haftklebemasse prinzipiell zur Verwendung in stripfähigen Selbstklebestreifen geeignet ist, prüft die rückstands- und zerstörungsfreie Wiederablösbarkeit von Papierstreifen, die mittels eines die zu prüfende Haftklebemasse enthaltenden Selbstklebestreifens auf Stahl verklebt sind. Diesem einfachen aber aussagekräftigen Test wurden die in obiger Tabelle vorgestellten Selbstklebestreifen unterzogen. Alle ließen sich rückstands- und zerstörungsfrei durch Verstrecken parallel zur Verklebungsebene aus der Klebfuge zwischen Stahl und Papier herauslösen. Obwohl auch chemisch vernetzte klassische Acrylatcopolymere oft eine hohe Dehnbarkeit aufweisen, zeigt sich, daß solche Systeme beim Ablösen durch Verstrecken parallel zur Klebschicht die Oberfläche des Papiers typischerweise beschädigen und/oder daß sie sehr hohe Ablösekräfte (Stripkräfte) erfordern. Eine hohe Reißdehnung allein ist also keine hinreichende Bedingung für stripfähige Selbstklebestreifen. Entscheidend ist des weiteren, ob sich das Selbstklebeband mit niedriger Stripkraft aus der Klebfuge herauslösen läßt und auch ob die Reibung in Kontakt mit einer der Substratoberflächen ausreichend niedrig ist. Letztere Eigenschaften sind dann besonders gut erfüllt, wenn die Haftklebemasse unter Verstreckung ihre Selbstklebrigkeit (Tack) weitestgehend verliert.

[0124] Ein entsprechender Tackverlust läßt sich mit Hilfe eines Stempel-Tack-Geräts sehr gut quantifizieren. Von den tesa® Powerstrips®, einem stripfähigen haftklebrigen Produkt auf Basis eines Styrolblockcopolymer-Harz-Blends, ist bekannt, daß die Abzugskraft eines Stahlobjekts von einer verstreckten Oberfläche im Stempel-Tack-Test um bis zu 80% niedriger ist als für den unverstreckten Fall. Chemisch vernetzte Systeme entsprechend des Standes der Technik auf Basis von Acrylatcopolymeren zeigen dagegen einen deutlich niedrigeren Tackverlust. Die erfindungsgemäßen stripfähigen Systeme auf Basis von Acrylatblockcopolymeren zeigen nun überraschenderweise, genau wie Haftklebmassen basierend auf Styrolblockcopolymer-Harz-Blends, einen hohen Tackverlust, wobei es gleichgültig ist, ob der gesamte Selbstklebestreifen aus einer acrylatblockcopolymerhaltigen Haftklebemasse besteht, oder ob bei mehrschichtigen Produktaufbauten lediglich die für die Verklebung relevanten Deckschichten Acrylatblockcopolymere enthalten. In beiden Fällen lassen sich entsprechende Selbstklebestreifen im Gegensatz zu klassischen acrylatcopolymerhaltigen Selbstklebestreifen mit sehr geringer Reibung an dem Stahlsubstrat rückstands- und zerstörungsfrei wieder ablösen. Die Stripkräfte, die zum Herauslösen des Selbstklebestreifens aus der Fuge benötigt werden, liegen ebenfalls im Bereich der Werte, die von Haftklebmassen auf Basis von Styrolblockcopolymeren bekannt sind, und sind daher ein weiteres Indiz, daß sich Acrylatblockcopolymere zum Einsatz als stripfähige Selbstklebestreifen eignen.

## Tackverlust unter Verstreckung

Bezeichnung	Abzugskraft (ungedehnt)	Abzugskraft (gedehnt)	Tackverlust
Klebestreifen 1	5,0 N	1,4 N	75 %
Klebestreifen 2	5,5 N	1,4 N	75 %
Klebestreifen 3	5,6 N	1,2 N	79 %
tesa® Powerstrip®	--	--	80 %
Vernetztes Polyacrylat	6,4 N	4,7 N	27 %

[0125] Um zudem ein rückstandsfreies Ablösen der Selbstklebestreifen zu ermöglichen, muß sich die Haftklebemasse durch gute kohäsive Eigenschaften auszeichnen. Ein die vorgenannte Eigenschaft beschreibender Materialparameter ist neben der Maximalspannung  $\sigma_{\max}$  auch die Scherstandzeit, die gleichzeitig Aussagen über die Halteleistung bei verschiedenen Scherbelastungen und Anwendungstemperaturen erlaubt. Für die in den erfindungsgemäßen stripfähigen Systemen verwendeten Klebmassen wurden Scherstandzeiten auf PET-Trägern ermittelt, wobei typischerweise wesentlich höhere Haltezeiten für die hier beschriebenen Acrylatblockcopolymere gefunden wurden als solche, wie sie von klassischen, zum Stand der Technik gehörigen chemisch vernetzten acrylatcopolymerhaltigen Haftklebmassen bekannt sind. So konnten für acrylatblockcopolymerhaltige Haftklebmassen selbst bei 70°C unter Belastung von 10 N Haltezeiten von > 10.000 min gefunden werden, sowie ebenso bei 23°C für 20 N.

[0126] An dieser Stelle sei auch auf die typischerweise erreichbaren Klebkraften von 4 bis 6 N/cm für eine Schichtdicke von 50 µm hingewiesen. Es zeigt sich, daß ein gewisser Gehalt an Acrylsäure im Polymerblock P(B) zu einer deutlichen Steigerung der Klebkraft auf Stahl führt. Es bieten sich daher bevorzugt Polymerisationsmethoden zur Herstellung der Haftklebmassen der erfindungsgemäßen Systeme an, die die Copolymerisation von Acrylsäure erlauben, was typischerweise von radikalischen Methoden geleistet werden kann. Ebenso sind die oben beschriebenen Polymerisationsprozesse auch in der Lage, solche Monomere in ein Acrylatblockcopolymer einzubauen, so daß gute Klebkraften auch auf anderen Oberflächen erreicht werden. Als Beispiel sei hier die Verwendung von 2-Ethylhexylacrylat genannt, dessen Einbau zu einer Haftklebmasse führt, die zur Verklebung auf unpolaren Oberflächen besonders geeignet ist.

Scherstandzeiten, Klebkraft (Stahl)

Material	23 °C, 10N	40 °C, 10 N	70 °C, 10 N	23 °C, 20 N	Peel 180°
PS-P(BuA/AA)-PS	> 10000 min	> 10000 min	> 10000 min	> 10000 min	6,0 N/cm
PMMA-PBuA-PMMA	> 10000 min	> 10000 min	> 10000 min	> 10000 min	4,4 N/cm

[0127] Als eine zusätzliche Methode erlauben Thermoscherwegmessungen differenzierte Aussagen über das Scherverhalten von Haftklebmassen als Funktion der Temperatur. Wahlweise werden unterschiedliche Scherbelastungen vorgegeben und damit unterschiedliche Anforderungen an die Halteleistung simuliert. Zur Beschreibung der thermischen Belastbarkeit der Klebbindungen werden hier zwei Temperaturen herangezogen, zum einen diejenige Temperatur, bei der die Verklebung eine Scherung von 250 µm aufweist, sowie zum anderen diejenige Temperatur, bei der die Verklebung versagt. Es zeigt sich auch hier, daß acrylatblockcopolymerhaltige Haftklebmassen klassischen, chemisch vernetzten Acrylatblockcopolymeren leistungsmäßig überlegen sind.

Thermoscherweg

Material	T <sub>250 µm</sub>		T <sub>Bruch</sub>	
	100 g Last	500 g Last	100 g Last	500 g Last
PS-P(BuA/AA)-PS	104 °C	68 °C	120 °C	85 °C
PMMA-PBuA-PMMA	155 °C	72 °C	170 °C	72 °C
Vernetztes Acrylat	--	30 °C	--	38 °C

[0128] Im Gegensatz zu stripfähigen Selbstklebestreifen auf Basis von Styrolblockcopolymeren zeigen Systeme auf Basis von Acrylatblockcopolymeren den Vorteil, daß sie leicht in wasserklar transparenter Erscheinungsform hergestellt werden können. Dadurch, daß Acrylate unanfällig gegen UV-Strahlung sind, kann auf Additive verzichtet werden, die zu einer Trübung oder Färbung der Haftklebmassen führen. Alle erfindungsgemäßen stripfähigen Selbstklebestreifen auf Acrylatbasis zeichnen sich durch wasserklare Transparenz aus. Daß trotz Verzicht auf UV-Schutzmittel eine gute Alterungsstabilität gewährleistet ist, zeigen UV-Tests. Zum direkten Vergleich wurden acrylatblockcopolymerhaltige Selbstklebestreifen auf Glasplatten verklebt. Ein Teil dieser Muster wurde unter einer Sonnenlichtlampe, deren Spektrum auch den UV-Bereich einschließt, bestrahlt. Die bestrahlten Muster zeigten genau wie die unbestrahlten Vergleichsmuster wasserklare Transparenz. Auch die Klebkraft änderte sich kaum (der leichte Anstieg ist auf die etwas erhöhte Temperatur durch Bestrahlung zurückzuführen). Eine Untersuchung des Substrats zeigte für bestrahlte und unbestrahlte Muster keinerlei Rückstände. Ebenso zeigte auch die Haftklebmasse keine Defekte und konnte wiederverwendet werden. Es werden deutliche Vorteile im Vergleich zu Systemen auf Styrolblockcopolymerbasis erkennbar.

## Alterungsstabilität

Material	Bestrahlungsdauer	Optische Erscheinung nach Bestrahlung	Klebkraft 180° (Glas)	Rückstände auf Substrat
PMMA-PBuA-PMMA	0 Tage	Transparent, farblos	7,3 N/cm	Keine
PMMA-PBuA-PMMA	7 Tage	Transparent, farblos	8,3 N/cm	Keine
tesa® Powerstrip®	0 Tage	Nicht transparent, altweiß	40 N/cm*	Keine
tesa® Powerstrip®	7 Tage	Nichttransparent, altweiß	Nicht bestimmbar**	Reißen

\*) Powerstrips rückseitig verstärkt mit glasfaserverstärktem Klebeband (z. B. tesa® pack 53311), Abzugswinkel: 90°

\*\*) Klebestreifen irreversibel mit Glas verklebt

[0129] Ein wichtiger Vorteil von Haftklebmassen auf Basis von Acrylatblockcopolymeren ist, auch ohne Harze sehr gute Klebeigenschaften zu zeigen, weswegen Harzabmischungen nicht, wie z. B. bei Styrolblockcopolymerklebmassen, zwingend erforderlich sind. Abschließend sei trotzdem noch aufgezeigt, daß die überraschenden Ergebnisse für die bislang vorgestellten Produktaufbauten auch durch harzabgemischte Haftklebmassen erreichbar sind. Als Beispiel soll hier ein Dreischichtsystem dienen (a: PS-P(BuA/AA)-PS + 20% Norsolene M1080 (Cray Valley), 50 µm; b: Kraton D1102 + 40% Regalite R1100, 650 µm; a': PS-P(BuA/AA)-PS + 20% Norsolene M1080, 50 µm). Die resultierenden Daten sind mit den für die oben beschriebenen nichtabgemischten Systeme vergleichbar.

## Patentansprüche

1. Stripfähige Systeme, mindestens enthaltend eine Haftklebmasse auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zumindest eine Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten, wobei die Blockcopolymere mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken P(A) aufweisen, und wobei P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen, P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren B repräsentiert, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von -100°C bis +10°C aufweist, die Polymerblöcke P(A) und P(B) nicht homogen miteinander mischbar sind.
2. Stripfähige Systeme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftklebmasse eine Reißdehnung von mindestens 300%, gemessen nach Prüfmethode B, und eine Zugfestigkeit von mindestens 3 MPa, gemessen nach Prüfmethode B, aufweist.
3. Stripfähige Systeme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Aufbau des Blockcopolymers/der Blockcopolymere durch eine oder mehrere der folgenden allgemeinen Formeln beschrieben werden kann:

P(A)-P(B)-P(A) (I)

P(B)-P(A)-P(B)-P(A)-P(B) (II)

[P(A)-P(B)]<sub>n</sub>X (III)

[P(B)-P(A)-P(B)]<sub>n</sub>X (IV)

[P(A)-P(B)]<sub>n</sub>X[P(B)]<sub>m</sub> (V),

wobei n = 2 bis 12, m = 1 bis 12 und X einen di- bzw. multifunktionellen Verzweigungsbereich darstellt, wobei die Polymerblöcke P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen, und wobei die Polymerblöcke P(B) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren B repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -100°C bis +10°C aufweisen.

4. Stripfähige Systeme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zu-

mindest eine Blockcopolymer einen symmetrischen Aufbau derart aufweist, daß in der Kettenlänge und/oder der chemischen Struktur identische Polymerblöcke P(A) und/oder daß in der Kettenlänge und/oder der chemischen Struktur identische Polymerblöcke P(B) vorliegen.

5. Stripfähige Systeme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zumindest eine Blockcopolymer eines oder mehrere der folgenden Kriterien aufweist:

- eine Molmasse  $M_n$  zwischen 10.000 und 600.000 g/mol, bevorzugt zwischen 30.000 und 400.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 50.000 und 300.000 g/mol,
- eine Polydispersität  $D = M_w/M_n$  von nicht mehr als 3,
- einen Anteil der Polymerblöcke P(A) zwischen 5 und 49 Gew.-%, bevorzugt zwischen 7,5 und 35 Gew.-%, insbesondere zwischen 10 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Triblockcopolymerzusammensetzung.

6. Stripfähige Systeme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Kettenlängen der Polymerblöcke P(A) zu denen der Polymerblöcke P(B) so gewählt wird, daß die Polymerblöcke P(A) als disperse Phase ("Domänen") in einer kontinuierlichen Matrix der Polymerblöcke P(B) vorliegen, insbesondere als kugelförmige oder verzerrt kugelförmige Domänen.

7. Stripfähige Systeme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftklebemasse einen Blend eines oder mehrerer Blockcopolymeren entsprechend den vorstehenden Ansprüchen mit zumindest einem Blockcopolymer, welches die invers aufgebaute Einheit P(B)-P(A)-P(B) enthält, und/oder mit zumindest einem Diblockcopolymer P(A)-P(B),

wobei die Polymerblöcke P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,

und wobei die Polymerblöcke P(B) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren B repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -100°C bis +10°C aufweisen,

und/oder mit zumindest einem Polymeren P'(A) und/oder P'(B), wobei die Polymere P'(A) Homo- und/oder Copolymere aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymere P'(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen, wobei die Polymere P'(B) Homo- und/oder Copolymere aus den Monomeren B repräsentieren, wobei die Polymere P'(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -100°C bis +10°C aufweisen, und wobei die Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) bevorzugt mit den Polymerblöcken P(A) beziehungsweise P(B) mischbar sind, darstellt.

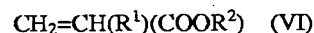
8. Stripfähige Systeme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zumindest eine Diblockcopolymer eines oder mehrere der folgenden Kriterien aufweist:

- eine Molmasse  $M_n$  zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, bevorzugt zwischen 15.000 und 400.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 30.000 und 300.000 g/mol,
- eine Polydispersität  $D = M_w/M_n$  von nicht mehr als 3,
- einen Anteil der Polymerblöcke P(A) zwischen 3 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 35 Gew.-%, bezogen auf die Diblockcopolymerzusammensetzung.

9. Stripfähige Systeme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerblöcke P(B) und/oder die Polymere P'(B) zumindest teilweise eine oder mehrere aufgepfropfte Seitenketten enthält.

10. Stripfähige Systeme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere B Verbindungen aus den folgenden Gruppen gewählt werden:

- 75 bis 100 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate der allgemeinen Struktur (VI)



wobei  $\text{R}^1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  und  $\text{R}^2 = \text{H}$  oder lineare, verzweigte oder ringförmige, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste mit 1 bis 30, insbesondere mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt,

- 0 bis 25 Gew.-% Vinylverbindungen, welche bevorzugt funktionelle Gruppen enthalten.

11. Stripfähige Systeme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftklebemasse Klebharze beigemischt sind, insbesondere solche, die mit den Polymerblöcken P(B) verträglich sind, bevorzugt zu einem Gewichtsanteil bis zu 40 Gew.-%, sehr bevorzugt bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Haftklebemasse, und/oder daß der Haftklebemasse Weichmacher, Füllstoffe, Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel zugesetzt sind.

12. Stripfähige Systeme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen einschichtigen Produktaufbau, wobei die Schicht aus einer Haftklebemasse entsprechend einem der vorangehenden Ansprüche besteht und bevorzugt eine Dicke von mindestens 100 µm, besonders bevorzugt von mindestens 350 µm aufweist.

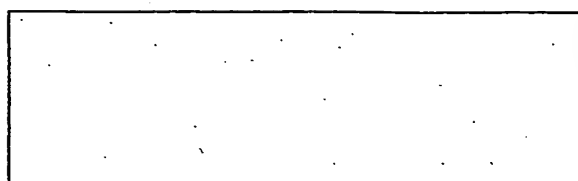
13. Stripfähige Systeme nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11, gekennzeichnet durch einen mehrschichtigen Produktaufbau, insbesondere einem zwei- oder dreischichtigen Produktaufbau, wobei zumindest eine der Schichten aus einer Haftklebemasse entsprechend einem der vorangehenden Ansprüche besteht und bevorzugt eine Dicke von mindestens 10 µm, besonders bevorzugt von mindestens 25 µm aufweist, und wobei bevorzugt eine der weiteren Schichten aus einem Elastomer besteht und bevorzugt eine Dicke von mindestens 100 µm, besonders bevorzugt von mindestens 200 µm aufweist.

14. Stripfähige Systeme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch zumindest eine Trägerschicht.



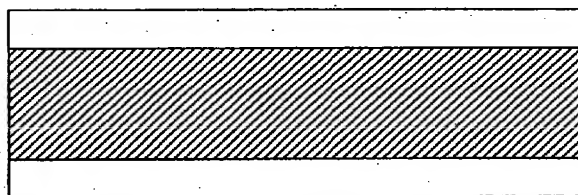
15. Verwendung von Haftklebemassen auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer für stripfähige Systeme, dadurch gekennzeichnet, daß das zumindest eine Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten, wobei das zumindest eine Blockcopolymer mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken P(A) besteht, und wobei P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen, P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus den Monomeren B repräsentiert, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von -100°C bis +10°C aufweist, die Polymerblöcke P(A) und P(B) nicht homogen miteinander mischbar sind.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



a

Fig. 1

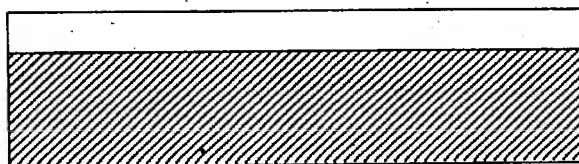


a

b

a'

Fig. 2



a

b

Fig. 3

BEST AVAILABLE COPY



US 20030096075A1

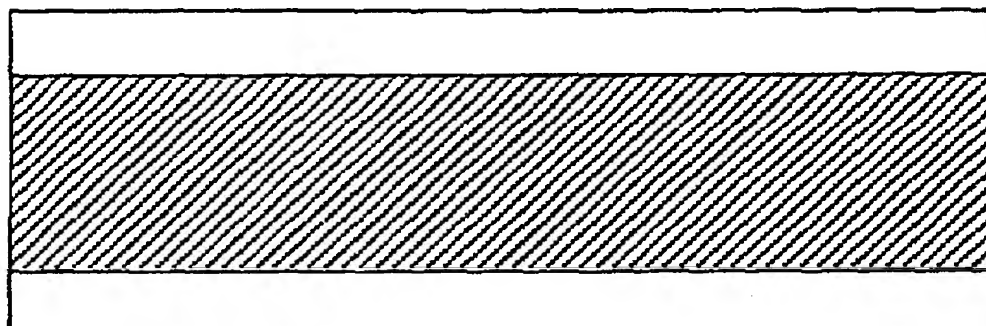
(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**  
**Dollase et al.**(10) **Pub. No.: US 2003/0096075 A1**(43) **Pub. Date: May 22, 2003**(54) **STRIPPABLE SYSTEMS BASED ON  
ACRYLIC BLOCK COPOLYMERS**(76) **Inventors: Thilo Dollase, Hamburg (DE); Marc  
Husemann, Hamburg (DE); Bernd  
Luhmann, Norderstedt (DE)****Correspondence Address:****WILLIAM GERSTENZANG  
NORRIS, MCLAUGHLIN & MARCUS, P.A.  
220 EAST 42ND STREET, 30TH FLOOR  
NEW YORK, NY 10017 (US)**(21) **Appl. No.: 10/075,482**(22) **Filed: Feb. 13, 2002**(30) **Foreign Application Priority Data****Jun. 20, 2001 (DE)..... 101 29 608.8****Publication Classification**(51) **Int. Cl.<sup>7</sup> ..... B32B 9/00**(52) **U.S. Cl. .... 428/40.1**(57) **ABSTRACT**

Strippable systems comprising at least one pressure sensitive adhesive based on at least one block copolymer, wherein said at least one block copolymer is based at least in part on (meth)acrylic acid derivatives, the block copolymers containing at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of at least one polymer block P(B) and at least two polymer blocks P(A), where

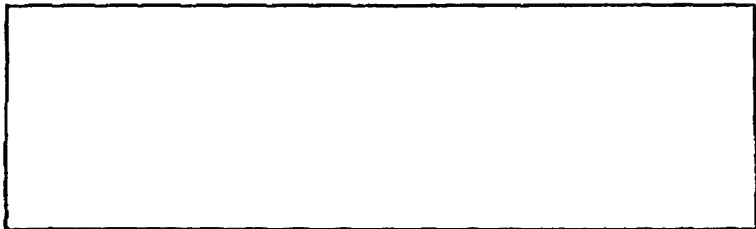
P(A) independently of one another represent homopolymer or copolymer blocks of monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

P(B) represents a homopolymer or copolymer block of monomers B, the polymer block P(B) having a softening temperature in the range from -100° C. to +10° C., and

the polymer blocks P(A) and P(B) are not homogeneously miscible with one another.

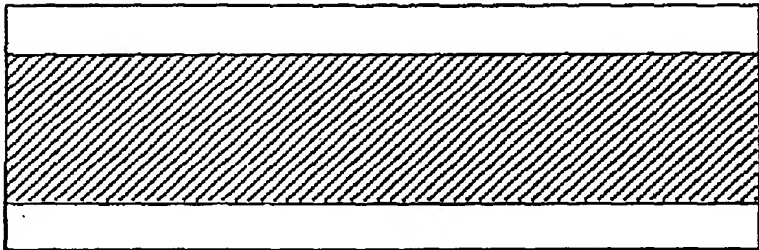
**a****b****a'****BEST AVAILABLE COPY**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



a

Fig. 1

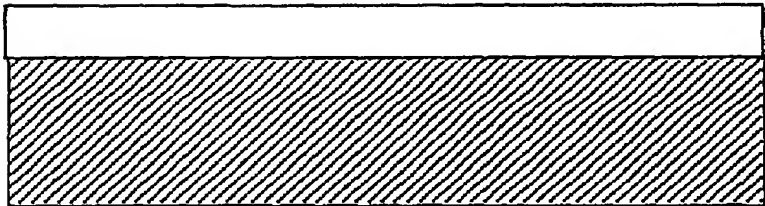


a

b

a'

Fig. 2



a

b

Fig. 3

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

### STRIPPABLE SYSTEMS BASED ON ACRYLIC BLOCK COPOLYMERS

[0001] The invention relates to strippable systems comprising at least one pressure sensitive adhesive based on at least one block copolymer.

[0002] For the residueless and nondestructive redetachment of self-adhesive tapes by stretching parallel to their bond plane, very particular requirements are imposed on such self-adhesive tapes (also referred to below as strippable self-adhesive tapes). First, such adhesive tapes must be highly extensible, since it is only the stretching deformation which allows the desired detachment from the substrate. Further, such self-adhesive tapes need high cohesion, so that they do not tear under the tensile stress which is necessary in the detachment process. Of special significance is the requirement that the stretching of the self-adhesive tapes on detachment is accompanied by a significant loss of tack. Only such a loss of tack ensures that the stretched self-adhesive strip during the detachment process does not stick in the stretched state to one of the bond partners in the extended state. Absent such a loss of tack, self-adhesive tapes bonded in this way could in many cases no longer be nondestructively removable from the joint.

[0003] Self-adhesive tapes redetachable residuelessly and nondestructively by extensive stretching in their bond plane from a wide variety of substrates find broad application in the reversible adhesive sticking of articles which are light to moderately heavy, particularly in the home and office sectors. The strippable self-adhesive tape products described in the patent literature make use of single-layer and multilayer constructions. Single-layer products are described, for example, in DE 33 31 016 A1. The multilayer product constructions can be subdivided into those for which the adhesive strip tensile strength that is required for the residueless and nondestructive detachment process is mediated essentially by a backing sheet or a foam material backing—examples of aforementioned self-adhesive tapes can be found, inter alia, in U.S. Pat. No. 4,024,312, WO 92/11332, WO 92/11333, WO 95/06691, and DE 195 31 696 A1—and those for which the tensile strength is mediated substantially by way of the pressure sensitive adhesive. Examples of the latter products are described, inter alia, in DE 196 49 727 A1, DE 196 49 728 A1, DE 196 49 729 A1, DE 197 20 145 A1, and DE 198 20 858 A1. DE 197 08 366 A1 describes multilayer strippable self-adhesive tapes which are composed of a plurality of layers and comprise styrene block copolymers as base elastomer. Reference below to styrene block copolymers shall be taken to mean the class of materials comprising block copolymers composed of at least one polystyrene block and at least one polydiene block (or a partially or fully hydrogenated analog thereof). As compared with DE 33 31 016 A1, such multilayer construction makes it possible in particular to exert selective control over selected parameters which are significant properties for strippable self-adhesive tapes, such as the stripping force, the adhesion, and also the aging stability with respect, for example, to ozonolysis.

[0004] Specific embodiments and applications of aforementioned strippable self-adhesive tapes are described in DE42 22 849A1, DE44 28 587A1, DE44 31 914A1, DE 198 42 864 A1, DE 198 42 865 A1, DE 199 38 693 A1, and WO 98/03601 A1, and also in DE 42 33 872 A1, DE 195 11 288 A1, U.S. Pat. No. 5,672,402 A, and WO 94/21157 A1.

[0005] While the patent literature presented above describes a large number of different pressure sensitive adhesive systems examples including those based on natural rubber/resin blends, on styrene block copolymer/resin blends, and on random acrylic copolymers, it is nevertheless the case that commercially available strippable self-adhesive tapes use exclusively pressure sensitive adhesives based on styrene block copolymer/resin blends as, for instance, do the products Command® Adhesive from Minnesota Mining and Manufacturing Co. Inc., St. Paul (USA), the tesa® Powerstrips® from Beiersdorf A G, Hamburg (D), and Plastofix® Formula Force 1000 from Plasto S. A. (F). Apart from the tesa® Powerstrips® Deco, which comprise polymers based on saturated elastomer blocks, these systems use styrene block copolymers based on polymer blocks which are unsaturated in the elastomer block.

[0006] Advantages of such styrene block copolymer based pressure sensitive adhesives for use in strippable self-adhesive tapes are:

[0007] their very high extensibility. Elongations at break are generally greater than 400%, preferably greater than 600%, with particular preference greater than 800%.

[0008] the simultaneously very low stress values at moderate degrees of stretching in the range between about 200% and 400% elongation, which, among other things, allow very low detachment forces (stripping forces).

[0009] their tensile strength, which despite high extensibility and low stress values at abovementioned average degrees of stretching is very high and which constitutes an essential prerequisite for the residueless and nondestructive redetachment process, especially if the pressure sensitive adhesive itself contributes to the tensile strength of the self-adhesive tape.

[0010] their ability to exhibit when being stretched a significantly reduced tack, which is an essential prerequisite for an absence of sticking to one of the substrates while in the stretched state during removal from the joint. Self-adhesive strips which do stick in this way on extension can in many cases no longer be removed nondestructively from a joint by further stretching.

[0011] the outstanding bond strengths they can achieve on a variety of substrates having a very wide range of polarities.

[0012] Advantages of single-layer strippable self-adhesive tapes based on styrene block copolymers are the simple construction of the product, which is obtainable by a very simple, cost-effective production process; the realization of a wide thickness range; the possibility in principle of producing transparent adhesive tapes, especially tapes with water-clear transparency; and, for the production of punched products, a simple and readily manageable punching process. Advantages of multilayer self-adhesive tapes, consisting of a plurality of styrene block copolymer based layers, are their easy obtainability by coextrusion and the wide variability of layer thicknesses and layer compositions, which allows substantially independent control of surface properties (adhesion) and volume properties (cohesion).



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[0013] Disadvantages of styrene block copolymer based pressure sensitive adhesives, when using systems which utilize unsaturated polymer chains in the elastomer block, e.g., when using styrene-isoprene-styrene (SIS) and styrene-butadiene-styrene (SBS) block copolymers, include the poor aging stability with respect to ultraviolet radiation and also to thermooxidative degradation and to ozonolysis. Accordingly, it is completely impossible to utilize the advantage of self-adhesive tapes possessing water-clear transparency, because the pressure sensitive adhesive has to be protected from the incidence of light. This is done, for example, by means of light-absorbing additives such as titanium dioxide, whose compounding leads to nontransparent products. It is true that the aging stability of styrene block copolymers containing chemically saturated elastomer blocks, examples being the hydrogenated analogs of SBS and SIS, styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) and styrene-ethylene/propylene-styrene (SEPS), is much improved, they therefore typically need no light-absorbing additives, and so can be processed more easily to water-clear products. A disadvantage found, however, is typically that the good balance between bond strength and low redetachment forces, which SIS and SBS based pressure sensitive adhesives are known to exhibit, is not achieved. At the same time, in the absence of plasticizers (e.g., liquid resins, aliphatic oils), which are desirable for many formulations, the selection of sufficiently compatible tackifier resins in comparison, say, to SIS is markedly restricted.

[0014] A further disadvantage of strippable self-adhesive tapes which utilize styrene block copolymer based pressure sensitive adhesives is that, if the pressure sensitive adhesives are exposed to UV prior to their actual use, they can suffer a marked reduction in achievable bond strengths and, accordingly, a not inconsiderable expense in respect of a UV-impermeable packaging is incurred if the customer is to be guaranteed a uniformly high bonding performance. The above comments apply not only to using styrene block copolymers with elastomer block unsaturation, but also, for example, when using SEBS and SEPS. When bonding to UV-transparent substrates, such as window glass or transparent plastics surfaces, and especially when using styrene block copolymers with elastomer block unsaturation, there exists the additional risk following UV exposure that the detachment forces will rise to such an extent that the adhesive strips cannot be redetached residuelessly and non-destructively, and the adhesive strip tears during the redetachment process.

[0015] A further disadvantage of strippable self-adhesive tapes with pressure sensitive adhesives based on styrene block copolymers is the need to blend the styrene block copolymers with components which have a low molecular mass, and are therefore capable of migration, in order to set the desired pressure sensitive adhesion properties. Especially when bonding to sensitive substrates, migration of components in the tackifier resins or migration of plasticizer can result in irreversible changes to the bond substrates: for example, to greasing or instances of discoloration on a wallpaper substrate coated with white emulsion paint. Instances of discoloration may also occur, inter alia, as a result of the use of antioxidants or UV protectants, which are typically used to stabilize such pressure sensitive adhesives and/or even the raw materials of such adhesives.

[0016] Partly as a consequence of their saturated polymer backbone, acrylic copolymers possess an excellent aging stability, with respect both to ultraviolet radiation and to thermooxidative aging. At the same time, the pressure sensitive adhesion properties and also specific property features can be controlled within a very wide range by way, for example, of the comonomer composition, the nature and extent of crosslinking and, too, the optional addition of tackifier resins. Their successful use in strippable self-adhesive tapes is therefore particularly attractive.

[0017] The use of polyacrylate pressure sensitive adhesives for strippable self-adhesive tapes is described, inter alia, in WO 92/11332 A1, WO 92/11333 A1, WO 95/06691 A1, and DE 195 31 696 A1. The pressure sensitive adhesives set out therein, however, consist of random acrylic copolymers which do not per se offer sufficiently high cohesion to satisfy the requirements. Consequently, adhesive strips based on these adhesives always comprise highly extensible interposed carriers of high tensile strength.

[0018] WO 92/11332 A1 describes strippable self-adhesive tapes with an interposed film carrier which use photopolymerized acrylic pressure sensitive adhesives. Polyacrylate pressure sensitive adhesives of this kind and their preparation processes, however, give such products specific disadvantages which have very disruptive consequences in practice. The heat of reaction given off during UV polymerization of an expanse of acrylates can damage the carrier or cause it to undergo corrugation. This applies particularly to double-sided adhesive tapes. The possibility of compounding with, for example, tackifier resins is greatly restricted, since these resins disrupt the UV polymerization. Another disadvantage is the unavoidable crosslinking profile of the adhesive: normally, UV polymerization is accomplished by UV irradiation from the adhesive side. As a result, adhesive films with a higher level of crosslinking at the adhesive surface than toward the carrier are obtained. The consequences are a reduced tack and poor anchoring of the adhesive. If exposure to ultraviolet light is to take place through the carrier, which results in improved tack, adhesion, and adhesive anchoring, the carrier must be UV permeable. Many carriers, however, are not particularly UV permeable or are damaged by UV light. Overall, therefore, the product properties are such that prolonged bonding in consistent quality is not ensured: this is demonstrated in WO 92/11332 A1 on page 19, table 2, column 6, by the residues of adhesive which remain at the edges of the bond (footnote a), if the products do not tear anyway (footnote b).

[0019] WO 92/11333 A1, WO 95/06691 A1, and DE 195 31 696 A1 describe strippable self-adhesive tapes which utilize a broad combination of conventional acrylic copolymers possessing pressure sensitive adhesion. Described inter alia are radiation-chemically crosslinkable acrylic copolymers or those which, for example, utilize heat-initiated crosslinking mechanisms. A disadvantage of all of the examples set out is the need for chemical crosslinking or radiation-chemical crosslinking in order to generate sufficient cohesion in the pressure sensitive adhesives. Despite crosslinking, however, acrylic pressure sensitive adhesives of this kind exhibit tensile stress/elongation characteristics which are very disadvantageous for a strippable self-adhesive tape, and, consequently, low tensile strengths, with corresponding disadvantages for a tearfree detachment process, necessitating the use of a backing layer. A further

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

disadvantage is a marked permanent deformation of the abovementioned pressure sensitive adhesives at high stretch, i.e., flow of the pressure sensitive adhesive film at high deformations. Such high deformations automatically occur, however, during the process of detachment by extensive stretching. The aforementioned tensile stress/elongation characteristics of such pressure sensitive adhesives may be the essential reason for the low loss of tack on stretching which is observed in acrylic adhesives and also for the high detachment forces (stripping forces) in comparison to styrene block copolymer pressure sensitive adhesives, since a correspondingly greater amount of the energy consumed in the detachment process is dissipated irreversibly in the adhesive.

[0020] Acrylic polymers obtained by UV-induced polymerization (see, for example, WO 92/11332 A1) or crosslinked by means of UV radiation (see, for example, UV-acResin®, BASF®), typically cannot be processed to layers with a thickness of more than 100  $\mu\text{m}$ , since above such thicknesses the intensity of the penetrating UV radiation is no longer sufficient for crosslinking.

[0021] A generally critical disadvantage of the use of acrylic copolymers as strippable self-adhesive tapes are their specific tensile stress/elongation characteristics, typically characterized by low tensile strengths. Particularly under high stretch, they commonly exhibit a much lower resilience than styrene block copolymer based pressure sensitive adhesives. At the same time, stretching of acrylic copolymer based pressure sensitive adhesives of this kind is observed to be accompanied by a much lower loss of tack than in the case of styrene block copolymer based pressure sensitive adhesives (see Examples).

[0022] Such a lower loss of tack, however, has been found from experience to cause significant impairment to the detachment properties. This applies in particular to double-sided pressure-sensitively self-adhesive tapes: it is virtually impossible during practical detachment to avoid contact between the adhesive strip to be removed from the joint and one of the substrate surfaces. If, however, such double-sided self-adhesive strips stick to one of the substrates in the extended state, as a result of their high tack even in the extended state during removal from the joint, then it is in many cases no longer possible to remove them from the joint; instead, they tear during the attempt to stretch them further. Likewise, self-adhesive strips with only a low loss of tack on stretching exhibit high frictional forces on contact with their substrate surfaces, which can lead to entry cracks in the adhesive surface and, subsequently, to tearing of the self-adhesive strips.

[0023] Because of their high aging stability and the option to manage without migratable adhesive components of low molecular mass, strippable self-adhesive tapes featuring pressure sensitive adhesives based on acrylic copolymers are of particular interest for use in reusable strippable self-adhesive strips. DE 195 31 696 A1 describes strippable adhesive strips comprising an elastic, styrene block copolymer core to either side of which pressure-sensitively adhesive, acrylate-containing outer layers have been laminated. However, it is found for such systems that the loss of tack on stretching is too low to give strippable self-adhesive strips which can be detached from the substrate residuelessly and nondestructively. Whether the acrylate-containing outer

layer is uncrosslinked or crosslinked chemically is immaterial, since in both cases the tensile stress/elongation characteristics of the outer layer differ unfavorably from those of the middle layer.

[0024] Aging stability and high water resistance, in contrast, are the classic advantages of pressure sensitive adhesives based on acrylate. Pressure sensitive adhesive tapes of high bond strength can be produced by targeted copolymerization with different acrylates. Absent crosslinking, however, the cohesion of such adhesives is too low. Accordingly, polyacrylates are crosslinked chemically in order to ensure a certain minimum cohesion (WO 92/11332 A1).

[0025] Through the changeover to hotmelt processes, which are used to produce pressure sensitive adhesives on account, inter alia, of the fact that they permit realization of high film thicknesses, some of the crosslinking mechanisms employed to date for polyacrylate pressure sensitive adhesives become superfluous. For example, thermal crosslinking techniques with metal chelates or polyfunctional isocyanates, which are very widespread with the solvent systems, can no longer be employed. At present, therefore, the crosslinking of polyacrylate pressure sensitive adhesives by exposure to ultraviolet light (UV) or to electron beams (EB) is being forced forward, the latter being known as electron beam curing (EBC). These two crosslinking methods, however, are not without their disadvantages. For instance, electron beams cause partial or complete destruction to the backings of the pressure sensitive adhesive tapes, and UV crosslinking is possible only up to a film thickness of 100  $\mu\text{m}$ , particularly with resin-blended systems. Moreover, EBC is efficient, with no loss in tack, only for polymers of high average molar mass.

[0026] Acrylate-containing block copolymers elegantly combine the advantageous properties of conventional acrylic copolymers (aging stability, water-clear transparency, inherent pressure-sensitive adhesion) and styrene block copolymers (thermoreversible physical crosslinking, high cohesion). Various synthetic approaches have been described for realizing such systems. U.S. Pat. No. 5,314, 962 A describes a photoinitiated INIFERTER process (an additive-controlled radical polymerization method; cf. also T. Otsu, Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry, 2000, 38, 2121); U.S. Pat. No. 5,264,527 A and JP 11302617 A1 describe a preparation by anionic polymerization; EP 824 110 A1 and U.S. Pat. No. 6,069,205 A describe processes based on ATRP (atom transfer radical polymerization); EP 921 170 A1 describes a radical polymerization process controlled by stable nitroxide radicals; WO 25 98/01478 A1 describes a further polymerization method operating by a controlled radical mechanism (RAFT, reversible addition-fragmentation chain transfer); these processes are mentioned here by way of example (K. Matyjaszewski (ed.), Controlled/Living Radical Polymerization, ACS Symposium Series 768, 2000, ACS, Washington D.C.). Some of the studies cited propose the use of acrylic block copolymers as elastomers for pressure sensitive adhesives. The cohesion needed for pressure sensitive adhesives is achieved in the acrylic block copolymers by domain formation in the end-blocks, which have a softening temperature situated well above room temperature. Since, however, this domain formation is thermoreversible, such materials can be processed as hotmelts (EP 921 170 A1, WO 00/39233 A1).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[0027] In WO 00/39233 A1, block copolymers are prepared and processed as hotmelt pressure sensitive adhesives, and self-adhesive tape products are produced from them. The invention embraces block copolymers composed of at least two A blocks and one B block, the block copolymer being blended with at least 40% resin. As a result of this high resin fraction, however, the glass transition temperature of the polymer is sharply raised, so that these materials are very hard and, consequently, have low bond strengths and require high deformation forces for stretching, for example, and so are unsuited to use as strippable products.

[0028] The tensile stress/elongation characteristics of acrylate-containing block copolymers has likewise been investigated (cf., e.g., G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk, H. E. Schroeder (ed.), *Thermoplastic Elastomers*, 2nd ed., 1996, C. Hanser Verlag, Munich, or *Macromolecules* 1995, 28, 7886).

[0029] To date, however, no acrylate-containing block copolymers have been found which can be processed in strippable self-adhesive strips as, or as an ingredient of, a pressure sensitive adhesive. In particular, no loss of tack under stretch has been described for pressure sensitive adhesives containing acrylic block copolymer.

[0030] It is therefore an object of this invention to provide improved strippable systems which exhibit the disadvantages of the prior art to a reduced extent, if at all, and which in particular possess high stability to exposure to light, particularly UV radiation, and to thermooxidative degradation and ozonolysis, exhibit distinct tack losses under stretch, and therefore guarantee reliable detachment by extensive stretching.

[0031] Surprisingly, and unforeseeably for the skilled worker, this object is achieved by the strippable systems of the invention such as they are depicted in the main claim and in the subclaims. A feature of these strippable systems are that they are based on a pressure sensitive adhesive, based in turn on acrylic block copolymers, which meets the abovementioned specifications and is notable in particular for the following criteria:

[0032] possibility of using a large number of monomers for synthesizing the pressure sensitive adhesive, so that a broad palette of pressure sensitive adhesion properties can be set by means of the chemical composition;

[0033] frequent reusability of the strippable system,

[0034] low stress values in the range of moderate elongations from about 200% to 400%, and hence ready redetachment by extensive stretching in the bond plane;

[0035] enablement of the preparation of thick, highly cohesive pressure sensitive adhesive films, as needed, inter alia, for the production of single-layer strippable self-adhesive tapes;

[0036] possibility of choice in the use of comonomers, which permits the thermal stability to be controlled and, in particular, a persistently good cohesion and thus holding power at high temperatures ( $>+60^{\circ}\text{C.}$ ).

[0037] The strippable systems of the invention based on acrylic block copolymer pressure sensitive adhesives that are provided by this invention possess, surprisingly, a loss of tack under stretch that is essential for residueless and nondestructive detachment. Using the acrylate-containing block copolymers described below as a basis for strippable systems of this kind, it was possible to produce self-adhesive tapes which can be redetached residuelessly and nondestructively by stretching parallel to the bond surface.

[0038] Here and below, strippable systems are single-sidedly or double-sidedly pressure-sensitively self-adhesive sheets and strips which are used for fixing on a material or for fixing two materials to one another and for which the bond can be redetached residuelessly and nondestructively by extensive stretching of the self-adhesive strip substantially in its bond plane.

[0039] The main claim relates, accordingly, to strippable systems which comprise at least one pressure sensitive adhesive based on at least one block copolymer.

[0040] Said at least one block copolymer is based at least in part on (meth)acrylic acid derivatives, the block copolymers containing at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of at least one polymer block P(B) and at least two polymer blocks P(A) spatially separate from one another, where

[0041] P(A) independently of one another represent homopolymer or copolymer blocks of monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from  $+20^{\circ}\text{C.}$  to  $+175^{\circ}\text{C.}$ ,

[0042] P(B) represents a homopolymer or copolymer block of monomers B, the polymer block P(B) having a softening temperature in the range from  $-100^{\circ}\text{C.}$  to  $+10^{\circ}\text{C.}$ , and

[0043] the polymer blocks P(A) and P(B) are not homogeneously miscible with one another.

[0044] In what follows, the polymer blocks P(A) are also referred to as "hard" blocks and the polymer blocks P(B) as "elastomer" blocks.

[0045] The softening temperature in this context is the glass transition temperature in the case of amorphous systems and the melting temperature in the case of semicrystalline polymers. Glass temperatures are reported as results of quasistatic methods such as differential scanning calorimetry (DSC), for example.

[0046] The block copolymers used for the strippable systems of the invention are distinguished, therefore, by the presence of two spatially separate polymer blocks P(A), such spatial separation being realized by a polymer block P(B); in order to develop physical crosslinking, therefore, the block copolymers must contain the block sequence P(A)-P(B)-P(A). By initiating the synthesis reaction, effectuating it, or other processes, initiator molecules or other alien molecular fractions can be incorporated into the block sequence P(A)-P(B)-P(A) (or are also located at the ends of the copolymer blocks). To this extent, the notation adopted here represents a simplified form.

[0047] It is of particular advantage for the strippable systems of the invention if the pressure sensitive adhesive has an elongation at break of at least 300% and a tensile

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



strength of at least 3 MPa. These values are measured in accordance with the test methods B indicated in the experimental section.

[0048] In accordance with the comments made above, the block copolymers for the pressure sensitive adhesive of the invention can be prepared and used to advantage in a wide variety of structures. Explicit reference may be made to linear or branched chains comprising the polymer blocks P(A) and P(B), or to star-shaped block copolymers which contain at least two spatially separate polymer blocks P(A) corresponding to the above embodiments.

[0049] Strippable systems particularly advantageous in the sense of the invention are those wherein the construction of the block copolymer (copolymers) can be described by one or more of the following general formulae:



[0050] wherein n is greater than or equal to 2 (preferably n=2 to 12), m>0 (preferably m=1 to 12), and X represents a polyfunctional branching unit, i.e., a chemical building block via which different polymer arms are linked to one another,

[0051] wherein the polymer blocks P(A) independently of one another represent homopolymer or copolymer blocks of the monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.; and

[0052] wherein the polymer blocks P(B) independently of one another represent homopolymer or copolymer blocks of the monomers B, polymer blocks P(B) each having a softening temperature in the range from -100° C. to +10° C.

[0053] The polyfunctional branching unit X can be a single bond [accordingly, the compound (III) with X as a covalent bond and n=2 is the compound P(A)-P(B)-P(A) (I)]. The compound (II) is given, correspondingly, by (IV) with X as a covalent bond and n=2.

[0054] With advantage, it is likewise possible to use the block copolymer corresponding to P(B)-P(A)-P(B)-P(A).

[0055] The polymer blocks P(A) as described in the main claim or in the advantageous embodiments can comprise polymer chains of a single monomer type from group A, or copolymers of monomers of different structures from group A. In particular, the monomers A used can vary in their chemical structure and/or in the length of the alkyl radical. The polymer blocks therefore span the range between completely homogeneous polymers, via polymers composed of monomers of identical chemical parent structure but differing in chain length, and those with the same number of carbons but different isomerism, through to randomly polymerized blocks composed of monomers of different length with different isomerism from group A. The same applies to the polymer blocks P(B) in respect of the monomers from group B.

[0056] The unit P(A)-P(B)-P(A) may be either symmetrical [corresponding to P<sup>1</sup>(A)-P(B)-P<sup>2</sup>(A) where P<sup>1</sup>(A)=P<sup>2</sup>(A)] or asymmetric [corresponding, for instance, to the formula P<sup>3</sup>(A)-P(B)-P<sup>4</sup>(A) where P<sup>3</sup>(A)≠P<sup>4</sup>(A), but where both P<sup>3</sup>(A) and P<sup>4</sup>(A) are each polymer blocks as defined for P(A)] in construction.

[0057] An advantageous configuration is one in which the block copolymers have a symmetrical construction such that there are polymer blocks P(A) identical in chain length and/or chemical structure and/or there are polymer blocks P(B) identical in chain length and/or chemical structure.

[0058] Also included, however, are all "asymmetric" structures wherein all of the polymer blocks P(A) and P(B) per se meet the abovementioned criteria without the individual building blocks necessarily having chemical or structural identity.

[0059] As monomers for the elastomer block P(B) it is advantageous to use acrylic monomers. For this it is possible in principle to use all acrylic compounds which are familiar to the skilled worker and suitable for synthesizing polymers. It is preferred to choose monomers which, even in combination with one or more further monomers, produce polymer block P(B) glass transition temperatures of less than +10° C.

[0060] Accordingly, it is possible with preference to choose the vinyl monomers.

[0061] The polymer blocks P(B) are advantageously prepared using from 75 to 100% by weight of acrylic and/or methacrylic acid derivatives of the general structure



[0062] where R<sup>1</sup>=H or CH<sub>3</sub> and R<sup>2</sup>=H or linear, branched or cyclic, saturated or unsaturated alkyl radicals having from 1 to 30, in particular from 4 to 18, carbon atoms

[0063] and from 0 to 25% by weight of vinyl compounds (VII) which in favorable cases contain functional groups.

[0064] Acrylic monomers used with great preference in compound (VI) as components for polymer blocks P(B) comprise acrylic and methacrylic alkyl esters having alkyl groups composed of from 4 to 9 carbon atoms. Specific examples of such compounds, without wishing to be restricted by this enumeration, include n-butyl acrylate, n-pentyl acrylate, n-hexyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-octyl acrylate, n-nonyl acrylate, branched isomers thereof, such as 2-ethylhexyl acrylate and isooctyl acrylate, for example, and also cyclic monomers such as cyclohexyl acrylate or norbornyl acrylate and isonorbonyl acrylate, for example.

[0065] As an option, it is also possible to use vinyl monomers from the following groups as monomers defined as (VII) for polymer blocks P(B): vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, vinylidene halides, and also vinyl compounds which comprise aromatic cycles and heterocycles in a position. Here too, mention may be made, by way of example, of selected monomers which can be used in accordance with the invention: vinyl acetate, vinylformamide, vinylpyridine, ethyl vinyl ether, 2-ethylhexyl vinyl ether, butyl vinyl ether, vinyl chloride, vinylidene chloride, and acrylonitrile.

[0066] A further preferred possibility is to use macromonomers, if it is desired to incorporate polymer sidechains and a graft process is unsuitable for doing so. By

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

way of example, mention may be made here of homopolymers or copolymers or homooligomers or cooligomers which are composed of monomers of type B and carry a polymerizable unit such as a methacrylic, acrylic or vinyl group, for example, at at least one position, preferably at the chain end. It is, however, also possible to employ other polymer chains with corresponding functionalization, such as polydienes.

[0067] Particularly preferred examples of suitable vinyl-containing monomers (VII) of the elastomer block P(B) further include hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, N-methylolacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid, allyl alcohol, maleic anhydride, itaconic anhydride, itaconic acid, benzoin acrylate, acrylated benzophenone, acrylamide, and glycidyl methacrylate, to name but a few.

[0068] In one preferred embodiment of the inventive stripable systems, one or more of the polymer blocks contains one or more grafted-on side chains. Systems of this kind can be obtained both by a graft-from process (polymerizational attachment of a sidechain starting from an existing polymer backbone) and by a graft-to process (attachment of polymer chains to a polymer backbone by means of polymer-analogous reactions). For preparing sidechain block copolymers of this type it is possible in particular to use, as monomers B, monomers functionalized in such a way as to allow a graft-from process for the grafting on of sidechains. Particular mention here is to be made of acrylic and methacrylic monomers which carry halogen functionalization or functionalization provided by any other functional groups which permit, for example, an ATRP (atom transfer radical polymerization) process.

[0069] Alternatively, the polymer backbone may be prepared using macrocomonomers: that is, polymer chains functionalized with a polymerizable unit.

[0070] In one specific embodiment of this invention, the polymer blocks P(B) have had incorporated into them one or more functional groups which permit radiation-chemical crosslinking of the polymer blocks, in particular by means of UV radiation or irradiation with rapid electrons. With this objective, monomer units which can be used include, in particular, acrylic esters containing an unsaturated alkyl radical having from 3 to 18 carbon atoms and at least one carbon-carbon double bond. Suitable acrylates modified with double bonds include, with particular advantage, allyl acrylate and acrylated cinnamates. In addition to acrylic monomers it is also possible with great advantage, as monomers for the polymer block P(B), to use vinyl compounds containing double bonds which are not reactive during the (radical) polymerization of the polymer block P(B). Particularly preferred examples of such comonomers are isoprene and/or butadiene, and also chloroprene.

[0071] Starting monomers for the polymer blocks P(A) are preferably selected such that the resulting polymer blocks P(A) are immiscible with the polymer blocks P(B) and, correspondingly, microphase separation occurs. Advantageous examples of compounds used as monomers A include vinylaromatics, methyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, and isobornyl methacrylate. Particularly preferred examples are methyl methacrylate and styrene, although this enumeration makes no claim to completeness.

[0072] In addition, however, the polymer blocks P(A) may also be constructed in the form of a copolymer which can consist of at least 75% of the above monomers A, leading to a high softening temperature, or of a mixture of these monomers, but contains up to 25% of monomers B which result in a reduction in the softening temperature of the polymer block P(A). In this sense mention may be made, by way of example but not exclusively, of alkyl acrylates, which are defined in accordance with the structure (VI) and the comments made in relation thereto.

[0073] In another favorable embodiment of the inventive stripable systems, polymer blocks P(A) and/or P(B) are functionalized in such a way that a thermally initiated crosslinking can be accomplished. Crosslinkers which can be chosen favorably include epoxides, aziridines, isocyanates, polycarbodiimides, and metal chelates, to name but a few.

[0074] One preferred characteristic of the block copolymers is that their molar mass  $M_n$  is between about 10 000 and about 600 000 g/mol, preferably between 30 000 and 400 000 g/mol, with particular preference between 50 000 g/mol and 300 000 g/mol. The fraction of the polymer blocks P(A) is advantageously between 5 and 40 percent by weight of the overall block copolymer, preferably between 7.5 and 35 percent by weight, with particular preference between 10 and 30 percent by weight. The polydispersity of the block copolymer is preferably less than 3, being the quotient formed from the mass average  $M_w$  and the number average  $M_n$  of the molar mass distribution.

[0075] The ratios of the chain lengths of the block copolymers P(A) to those of the block copolymers P(B) are chosen, in a very advantageous way, such that the block copolymers P(A) are present in the form of a disperse phase ("domains") in a continuous matrix of the polymer blocks P(B). This is preferably the case at a polymer block P(A) content of less than about 25% by weight. The formation of hexagonally packed cylindrical domains of the polymer blocks P(A) is likewise possible within the inventive teaching, but is normally not very preferential, owing to the relatively disadvantageous tensile stress/elongation characteristics of such materials and the structural anisotropy induced by the domain structure in the resulting pressure sensitive adhesives. By an asymmetric design of the triblock copolymers, in which the block lengths of the terminal polymer blocks P(A) in linear systems are different, it is possible to raise the polymer block P(A) content at which the system still develops a spherical morphology to more than about 30% by weight. This is particularly preferred if it is necessary to increase the internal strength of the pressure sensitive adhesive, and also for improving the mechanical properties.

[0076] Furthermore, it has been found inventively advantageous to use blends of the abovementioned block copolymers containing at least one unit P(A)-P(B)-P(A) with block copolymers which do not contain two polymer blocks P(A) separated by a block P(B); for example, having the inversely constructed block copolymers P(B)-P(A)-P(B),  $[P(B)-P(A)]_n$  X and/or  $[P(B)-P(A)]_n X[P(B)]_m$ .

[0077] Particularly suitable blend components are the diblock copolymers P(A)-P(B), it being possible in the aforementioned cases to use the same monomers as above to prepare the corresponding polymer blocks P(A) and P(B). Moreover, it can be of advantage to add polymers P'(A) and/or P'(B) to the aforementioned block copolymer blends in order to improve their properties. Accordingly, a further development of the stripable systems is represented by

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

those systems wherein the pressure sensitive adhesive comprises a blend of one or more block copolymers with at least one block copolymer which contains the inversely constructed unit P(B)-P(A)-P(B),

[0078] and/or containing one or more diblock copolymers P(A)-P(B)

[0079] wherein the polymer blocks P(A) (of the individual inverse block copolymers and/or of the diblock copolymers) independently of one another represent homopolymer or copolymer blocks of monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

[0080] and wherein the polymer blocks P(B) (of the individual inverse block copolymers and/or of the diblock copolymers) independently of one another represent homopolymer or copolymer blocks of monomers B, the polymer blocks P(B) each having a softening temperature in the range from -100° C. to +10° C.,

[0081] and/or containing polymers P'(A) and/or P'(B),

[0082] wherein the polymers P'(A) represent homopolymers and/or copolymers of the monomers A, the polymers P'(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

[0083] wherein the polymers P'(B) represent homopolymers and/or copolymers of the monomers B, the polymers P'(B) each having a softening temperature in the range from -100° C. to +10° C.,

[0084] and wherein the polymers P'(A) and/or P'(B) are preferably miscible with the polymer blocks P(A) and/or P(B), respectively.

[0085] Where both polymers P'(A) and polymers P'(B) are admixed, they are advantageously chosen such that the polymers P'(A) and P'(B) are not homogeneously miscible with one another.

[0086] As monomers for the inverse block copolymers, the diblock copolymers P(A)-P(B), and, respectively, the polymers P'(A) and P'(B) it is preferred to use the monomers already mentioned of groups A and B.

[0087] The diblock copolymers preferably have a molar mass  $M_n$  of between 5 000 and 600 000 g/mol, more preferably between 15 000 and 400 000 g/mol, with particular preference between 30 000 and 300 000 g/mol. They advantageously possess a polydispersity  $D=M_w/M_n$  of not more than 3. It is advantageous if the fraction of the polymer blocks P(A) in relation to the composition of the diblock copolymer is between 3 and 50% by weight, preferably between 5 and 35% by weight.

[0088] Typical concentrations in which inverse block copolymers and/or diblock copolymers are used in the blend are up to 250 parts by weight per 100 parts by weight of block copolymers containing the unit P(A)-P(B)-P(A). The polymers P'(A) and, respectively, P'(B) may be of homopolymer or else copolymer construction. In accordance with the comments made above, they are advantageously chosen so as to be compatible with the block copolymers P(A) and, respectively, P(B). The chain length of the polymers P'(A) and P'(B), respectively, is preferably chosen so that it does not exceed that of the polymer block which is

preferably miscible and/or associable with it, and is preferably 10% lower, very advantageously 20% lower, than said length.

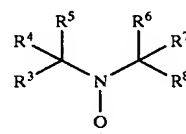
[0089] In one advantageous procedure, the polymer blocks P(B) of the inverse block copolymers or of the diblock copolymers and/or the polymers P'(B) also contain, at least in part, one or more grafted-on side chains. Here again, it is possible to utilize graft-from and graft-to processes for the preparation. The comments made above in this respect apply likewise. Inverse block copolymers, diblock copolymers P(A)-P(B) and/or polymers P'(B) modified in this way are particularly suitable in cases of introducing grafted-on sidechains into the pressure sensitive adhesive system when it is not possible to provide the copolymer blocks containing the unit P(A)-P(B)-P(A) directly with sidechains.

[0090] To prepare the block copolymers for the strippable systems of the invention it is possible in principle to use all polymerizations which proceed in accordance with a controlled or living mechanism, including combinations of different controlled polymerization techniques. Without possessing any claim to completeness, mention may be made here, by way of example, besides anionic polymerization, of ATRP, nitroxide/TEMPO-controlled polymerization, or, more preferably, the RAFT process; in other words, particularly processes which allow control over the block lengths, polymer architecture, or else, but not necessarily, the tacticity of the polymer chain.

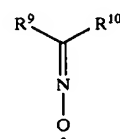
[0091] Radical polymerizations can be conducted in the presence of an organic solvent or in the presence of water or in mixtures of organic solvents and/or organic solvents with water, or without solvent. It is preferred to use as little solvent as possible. Depending on conversion and temperature, the polymerization time for radical processes is typically between 6 and 72 h.

[0092] In the case of solution polymerization, the solvents used are preferably esters of saturated carboxylic acids (such as ethyl acetate), aliphatic hydrocarbons (such as n-hexane, n-heptane or cyclohexane), ketones (such as acetone or methyl ethyl ketone), special boiling point spirit, aromatic solvents such as toluene or xylene, or mixtures of the aforementioned solvents. For polymerization in aqueous media or in mixtures of organic and aqueous solvents, it is preferred to add emulsifiers and stabilizers for the polymerization. As polymerization initiators it is of advantage to use customary radical-forming compounds such as, for example, peroxides, azo compounds, and peroxosulfates. Initiator mixtures also possess outstanding suitability.

[0093] In an advantageous procedure, radical stabilization is effected using nitroxides of type (VIIIa) or (VIIIb):



(VIIIa)



(VIIIb)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[0094] where  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ , and  $R^{10}$  independently of one another denote the following compounds or atoms:

[0095] i) halides, such as chlorine, bromine or iodine

[0096] ii) linear, branched, cyclic, and heterocyclic hydrocarbons having from 1 to 20 carbon atoms, which can be saturated, unsaturated or aromatic,

[0097] iii) esters  $-\text{COOR}^{11}$ , alkoxides  $-\text{OR}^{12}$  and/or phosphonates  $-\text{PO}(\text{OR}^{13})_2$ , in which  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ , and  $R^{13}$  stand for radicals from group ii).

[0098] Compounds of formula (VIIIa) or (VIIIb) may also be attached to polymer chains of any kind (primarily in the sense that at least one of the abovementioned radicals constitutes such a polymer chain) and can therefore be used as macroradicals or macroregulators to construct the block copolymers.

[0099] More preferred as controlled regulators for the polymerization are compounds of the following type:

[0100] 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hydroxylimine-PROXYL, 3-aminomethyl-PROXYL, 3-methoxy-PROXYL, 3-*t*-butyl-PROXYL, 3,4-di-*t*-butyl-PROXYL

[0101] 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-benzoyloxy-TEMPO, 4-methoxy-TEMPO, 4-chloro-TEMPO, 4-hydroxy-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy

[0102] N-*tert*-butyl 1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide

[0103] N-*tert*-butyl 1-(2-naphthyl)-2-methylpropyl nitroxide

[0104] N-*tert*-butyl 1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide

[0105] N-*tert*-butyl 1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide

[0106] N-(1-phenyl-2-methylpropyl) 1-diethylphosphono-1-methylethyl nitroxide

[0107] di-*t*-butyl nitroxide

[0108] diphenyl nitroxide

[0109] *t*-butyl *t*-amyl nitroxide

[0110] U.S. Pat. No. 4,581,429 A discloses a controlled-growth radical polymerization process initiated using a compound of the formula  $R^1R^2N-O-Y$  in which Y is a free radical species which is able to polymerize unsaturated monomers. The reactions, however, generally have low conversions. The particular problem is the polymerization of acrylates, which proceeds only to very low yields and molar masses. WO 98/13392 A1 describes open-chain alkoxyamine compounds which have a symmetrical substitution pattern. EP 735 052 A1 discloses a process for preparing thermoplastic elastomers having narrow molar mass distributions. WO 96/24620 A1 describes a polymerization process using very specific radical compounds such

as, for example, phosphorus-containing nitroxides which are based on imidazolidine. WO 98/44008 A1 discloses specific nitroxyls based on morpholines, piperazinones, and piperazinediones. DE 199 49 352 A1 describes heterocyclic alkoxyamines as regulators in controlled-growth radical polymerizations. Corresponding further developments of the alkoxyamines and/or of the corresponding free nitroxides improve the efficiency for preparing polyacrylates (Hawker, contribution to the National Meeting of the American Chemical Society, Spring 1997; Husemann, contribution to the IUPAC World Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

[0111] As a further controlled polymerization method, it is possible advantageously to use atom transfer radical polymerization (ATRP) to synthesize the block copolymers, with preferably monofunctional or difunctional secondary or tertiary halides being used as initiator and, to abstract the halide(s), complexes of Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag or Au (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1). The different possibilities of ATRP are also described in the documents U.S. Pat. No. 5,945,491 A, U.S. Pat. No. 5,854,364 A, and U.S. Pat. No. 5,789,487 A.

[0112] It is also possible with advantage to prepare the block copolymer used in accordance with the invention by means of an anionic polymerization. In this case the reaction medium used preferably comprises inert solvents, such as aliphatic and cycloaliphatic hydrocarbons, for example, or else aromatic hydrocarbons.

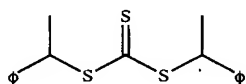
[0113] The living polymer is generally represented by the structure  $P_L(A)-Me$ , in which Me is a metal from group I of the Periodic Table, such as lithium, sodium or potassium, for example, and  $P_L(A)$  is a growing polymer block made up of the monomers A. The molar mass of the polymer block being prepared is determined by the ratio of initiator concentration to monomer concentration. In order to construct the block structure, first of all the monomers A are added for the construction of a polymer block P(A), then, by adding the monomers B, a polymer block P(B) is attached, and subsequently, by again adding monomers A, a further polymer block P(A) is polymerized on, so as to form a triblock copolymer P(A)-P(B)-P(A). Alternatively, P(A)-P(B)-M can be coupled by means of a suitable difunctional compound. In this way, starblock copolymers  $[(P(B)-P(A))_n]X$  as well are obtainable. Examples of suitable polymerization initiators include *n*-propyllithium, *n*-butyllithium, *sec*-butyllithium, 2-naphthyllithium, cyclohexyllithium, and octyllithium, but this enumeration makes no claim to completeness. Furthermore, initiators based on samarium complexes are known for the polymerization of acrylates (Macromolecules, 1995, 28, 7886) and can be used here.

[0114] It is also possible, moreover, to use difunctional initiators, such as 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithiobutane or 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithioisobutane. Coinitiators may likewise be used. Suitable coinitiators include lithium halides, alkali metal alkoxides, and alkylaluminum compounds. In one very preferred version, the ligands and coinitiators are chosen so that acrylate monomers, such as *n*-butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, for example, can be polymerized directly and do not have to be generated in the polymer by transesterification with the corresponding alcohol.

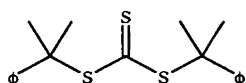
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



[0115] A very preferred preparation process conducted is a variant of the RAFT polymerization (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization). The polymerization process is described in detail, for example, in the documents WO 98/01478 A1 and WO 99/31144 A1. Suitable with particular advantage for the preparation of triblock copolymers are trithiocarbonates of the general structure  $R^{III}-S-C(S)-S-R^{III}$  (Macro-molecules 2000, 33, 243-245), by means of which, in a first step, monomers for the endblocks P(A) are polymerized. Then, in a second step, the middle block P(B) is synthesized. Following the polymerization of the endblocks P(A), the reaction can be terminated and reinitiated. It is also possible to carry out polymerization sequentially without interrupting the reaction. In one very advantageous variant, for example, the trithiocarbonates (IX) and (XI) are used for the polymerization, it being possible for  $\Phi$  to be a phenyl ring, which can be unfunctionalized or functionalized by alkyl or aryl substituents attached directly or via ester or ether bridges, or to be a cyano group. The phenyl ring  $\phi$  may optionally carry one or more polymer blocks, examples being polybutadiene, polyisoprene, polychloroprene or poly(meth)acrylate, which can be constructed in accordance with the definition of P(A) or P(B), or polystyrene, to name but a few. Functionalizations may, for example, be halogens, hydroxyl groups, epoxide groups, groups containing nitrogen or sulfur, with this list making no claim to completeness.



(IX)

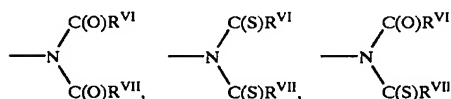


(X)

[0116] It is also possible to employ thioesters of the general structure  $R^{IV}-C(S)-S-R^V$ , especially in order to prepare asymmetric systems.  $R^{IV}$  and  $R^V$  can be selected independently of one another, and  $R^{IV}$  can be a radical from one of the following groups i) to iv) and  $R^V$  a radical from one of the following groups i) to iii):

[0117] i)  $C_1$  to  $C_{18}$  alkyl,  $C_2$  to  $C_{18}$  alkenyl,  $C_2$  to  $C_{18}$  alkynyl, each linear or branched; aryl-, phenyl-, benzyl-, aliphatic and aromatic heterocycles.

[0118] ii)  $-NH_2$ ,  $-NH-R^{VI}$ ,  $-NR^{VI}R^{VII}$ ,  $-NH-C(O)-R^{VI}$ ,  $-NR^{VI}-C(O)-R^{VII}$ ,  $-NH-C(S)-R^{VI}$ ,  $-NR^{VI}-C(S)-R^{VII}$ ,



[0119] with  $R^{VI}$  and  $R^{VII}$  being radicals selected independently of one another from group i).

[0120] iii)  $-S-R^{VIII}$ ,  $-S-C(S)-R^{VIII}$ , with  $R^{VIII}$  being able to be a radical from one of groups i) or ii).

[0121] iv)  $-O-R^{VIII}$ ,  $-O-C(O)-R^{VIII}$ , with  $R^{VIII}$  being able to be a radical chosen from one of the groups i) or ii).

[0122] In connection with the abovementioned polymerizations which proceed by controlled radical mechanisms, it is preferred to use initiator systems which further comprise additional radical initiators for the polymerization, especially thermally decomposing radical-forming azo or peroxy initiators. In principle, however, all customary initiators known for acrylates are suitable for this purpose. The production of C-centered radicals is described in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E19a, p. 60 ff. These methods are employed preferentially. Examples of radical sources are peroxides, hydroperoxides, and azocompounds. A few nonexclusive examples of typical radical initiators that may be mentioned here include potassium peroxydisulfate, dibenzoyl peroxide, cumene hydroperoxide, cyclohexanone peroxide, cyclohexylsulfonyl acetyl peroxide, di-tert-butyl peroxide, azodiisobutyronitrile, diisopropyl percarbonate, tert-butyl peroctoate, and benzpinacol. In one very preferred variant, the radical initiator used is 1,1'-azobis(cyclohexylnitrile) (Vazo 88®, DuPont®) or 2,2'-azobis(2-methylbutanenitrile) (Vazo 67®, DuPont®). Furthermore, it is also possible to use radical sources which release radicals only under UV radiation.

[0123] In the conventional RAFT process, polymerization is generally carried out only to low conversions (WO 98/01478 A1), in order to obtain very narrow molecular weight distributions. Because of the low conversions, however, these polymers cannot be used as pressure sensitive adhesives and particularly not as hotmelt pressure sensitive adhesives, since the high residual monomer fraction adversely affects the adhesive technological properties, the residual monomers contaminate the solvent recycle in the concentration process, and the corresponding self-adhesive tapes will exhibit very high outgassing. In order to circumvent this drawback of low conversions, in one particularly preferred form the polymerization is initiated multiply. This innovation is part of the present specification.

[0124] In accordance with the invention, therefore, the solvent is stripped off preferably in a concentrative extruder under reduced pressure, it being possible to use, for example, single-screw or twin-screw extruders for this purpose, which preferentially distill off the solvent in different or the same vacuum stages and which possess a feed preheater.

[0125] Customary amounts of block copolymers or blends thereof in the pressure sensitive adhesive may amount, for example, to more than 25% by weight, preferably more than 50% by weight, based on the weight of the adhesive. The mixing ratio with further components is chosen as a function of the desired properties.

[0126] For advantageous further developments, tackifier resins may be admixed to the block copolymer pressure sensitive adhesives. In principle, it is possible to use all resins soluble in the corresponding polyacrylate middle block P(B). Suitable tackifier resins include rosin and rosin derivatives (rosin esters, including rosin derivatives stabilized by, for example, disproportionation or hydrogenation) polyterpene resins, terpene-phenolic resins, alkylphenol resins, and aliphatic, aromatic and aliphatic-aromatic hydrocarbon resins, to name but a few. Primarily, the resins chosen are those which are compatible preferentially with the elastomer block. The weight fraction of the resins in the pressure sensitive adhesive is typically up to 40% by weight,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

more preferably up to 30% by weight. It is also possible, optionally, to add plasticizers, fillers (e.g., fibers, carbon black, zinc oxide, titanium dioxide, chalk, solid or hollow glass beads, microbeads of other materials, silica, silicates), nucleators, expandants, compounding agents and/or aging inhibitors, in the form of primary and secondary antioxidants or in the form of light stabilizers, for example.

[0127] The internal strength (cohesion) of the pressure sensitive adhesive is preferably produced by physical crosslinking of the polymer blocks P(A). The resulting physical crosslinking is typically thermoreversible. For irreversible crosslinking, the adhesives may additionally be crosslinked chemically. For this purpose, the acrylic block copolymer pressure sensitive adhesives used for the stripable systems of the invention can optionally comprise compatible crosslinking substances. Examples of suitable crosslinkers include metal chelates, polyfunctional isocyanates, polyfunctional amines, and polyfunctional alcohols. Additionally, polyfunctional acrylates can be used with advantage as crosslinkers for actinic radiation.

[0128] For the optional crosslinking with UV light, UV-absorbing photoinitiators are added to the polyacrylate-containing block copolymers employed in the systems of the invention. Useful photoinitiators which can be used to great effect are benzoin ethers, such as benzoin methyl ether and benzoin isopropyl ether, for example, substituted acetophenones, such as 2,2-diethoxyacetophenone (available as Irgacure 651® from Ciba Geigy®), 2,2-dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanone, dimethoxyhydroxy-acetophenone, substituted  $\alpha$ -ketols, such as 2-methoxy-2-hydroxypropionophenone, aromatic sulfonyl chlorides, such as 2-naphthylsulfonyl chloride, and photoactive oximes, such as 1-phenyl-1,2-propanedione 2-(O-ethoxycarbonyl)oxime.

[0129] The abovementioned photoinitiators and others which can be used, including those of the Norrish I or Norrish II type, can contain the following radicals: benzophenone, acetophenone, benzil, benzoin, hydroxyalkylphenone, phenyl cyclohexyl ketone, anthraquinone, trimethylbenzoylphosphine oxide, methylthiophenyl morpholinyl ketone, aminoketone, azobenzoin, thioxanthone, hexaarylbisimidazole, triazine or fluorenone, it being possible for each of these radicals to be further substituted by one or more halogen atoms and/or one or more alkoxy groups and/or one or more amino groups or hydroxyl groups. A representative overview is given by Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, Munich 1995. For further details, consult Carroy et al. in "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (ed.), 1994, SITA, London.

[0130] In principle it is also possible to crosslink the pressure sensitive adhesives used in accordance with the invention using electron beams. Typical irradiation devices which may be employed are linear cathode systems, scanner systems, and segmented cathode systems, in the case of electron beam accelerators. A detailed description of the state of the art, and the most important process parameters, can be found in Skelthorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. The typical acceleration voltages are situated within the range between 50 kV and 500 kV, preferably between 80 kV and 300 kV. The radiation doses used range between 5 to 150 kGy, in particular between 20 and 100 kGy.

[0131] Self-Adhesive Tapes (Product Constructions)

[0132] The stripable systems may be constructed in particular from:

[0133] a) single-layer adhesive sheets composed of a pressure sensitive adhesive layer comprising one or more acrylic block copolymers as base polymer(s).

[0134] b) multilayer adhesive sheets which use a layer based on acrylic block copolymers as their pressure sensitive adhesive layer, on one or both sides.

[0135] Adhesive sheets in accordance with the inventive stripable systems can with preference

[0136] be formed in accordance with DE 44 28 587 A1, DE 198 42 864 A1, DE 198 42 865 A1, DE 199 38 693 A1,

[0137] be modified in accordance with DE 44 31 914 A1 with nontacky liners which are adhesive with respect to the pressure sensitive adhesive,

[0138] be used in products in accordance with DE 43 39 604 A1,

[0139] be equipped with a grip tab in accordance with DE 42 22 849 A1, WO 98/03601 A1, DE 196 27 400 A1,

[0140] be used as the sole pressure sensitive adhesive or as the outer ply in multilayer adhesive sheets, in products in accordance with DE 196 49 727 A1, DE 196 49 728 A1, DE 196 49 729 A1, DE 198 20 858 A1.

[0141] The stripable systems of the invention advantageously possess one of the product constructions described in more detail below:

[0142] a) Single-Layer Constructions

[0143] Because of the high cohesion of the acrylic block copolymers, acrylic block copolymer self-adhesive strips or sheets can be produced from a single layer a (FIG. 1) with a thickness of up to several millimeters. Owing to the intrinsic UV stability, such self-adhesive strips/sheets require very small amounts, if any, of light stabilizers. Water-clear-transparent embodiments of high light stability are therefore easy to obtain. The self-adhesive strips/sheets have a thickness of preferably more than 100  $\mu\text{m}$ , more preferably more than 350  $\mu\text{m}$ .

[0144] The shape of the self-adhesive strips can be, for example, rectangular or else with a taper toward the end of the adhesive strips, for example, in accordance with DE 44 28 587 A1 and DE 198 42 865 A1, although not excluding other shapes.

[0145] b) Multilayer Constructions

[0146] Furthermore, based on the stripable systems of the invention comprising acrylic block copolymers, it is possible to use multilayer self-adhesive strips/sheets, examples being two-layer, three-layer or else multilayer systems (see FIG. 2: three-layer construction; FIG. 3: two-layer construction).

[0147] The stripable systems of the invention are likewise usable in the form of multilayer constructions comprising layers containing none of the acrylic block copolymers as described above. Three-layer self-adhesive tapes of this kind, for example, comprise a middle layer b and two

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

outer layers a and a' (FIG. 2). Layer b can contain, for example, elastomers such as natural rubber, synthetic polyisoprene, polybutadiene or thermoplastic elastomers such as styrene block copolymers (e.g., styrene-isoprene-styrene, styrene-butadiene-styrene or their hydrogenated analogs styrene-ethylene/propylene-styrene and styrene-ethylene/butylene-styrene) or the PMMA-containing polymers that are analogous to the aforementioned styrene block copolymers, namely poly(MMA-isoprene-MMA), poly(MMA-butadiene-MMA), poly(MMA-ethylene/propylene-MMA), and poly(MMA-ethylene/butylene-MMA), in straight form or in the form of a blend with resins and/or other additives. The thickness of the layer b is preferably at least 50  $\mu\text{m}$ , with particular preference at least 100  $\mu\text{m}$ .

[0148] The outer layers a and a' are composed of acrylic block copolymer pressure sensitive adhesives, as described above, and may be identical or different in construction. Acrylic block copolymer outer layers can have identical or different thicknesses and are typically at least 10  $\mu\text{m}$  thick, more preferably at least 25  $\mu\text{m}$  thick.

[0149] Strippable systems in the form of two-layer systems consist of two layers, a and b (FIG. 3).

[0150] Layer b can be constructed, for example, from elastomers such as natural rubber or thermoplastic elastomers such as acrylic block copolymers or styrene block copolymers with polydiene middle blocks in straight form or in the form of a blend with resins and/or other additives. Layer b is characterized in particular by a thickness of at least 10  $\mu\text{m}$ , preferably by a thickness of not less than 25  $\mu\text{m}$ , more preferably by a thickness of not less than 100  $\mu\text{m}$ .

[0151] The top layer a is composed of acrylic block copolymer pressure sensitive adhesives, as described above. The outer layer typically has a thickness of not less than 10  $\mu\text{m}$ , more preferably not less than 25  $\mu\text{m}$ .

[0152] The shape of the self-adhesive strips may, here again, be rectangular or else be designed with a taper toward the end of the adhesive strips, in accordance, for example, with DE 44 28 587 A1 and DE 198 42 865 A1, although this does not rule out other shapes.

[0153] c) Double-Sided Adhesive Tape with Carrier

[0154] Acrylic block copolymers further permit the construction of double-sided self-adhesive tapes/sheets, comprising a carrier, which may contain, optionally, film carriers as the middle layer in order to further improve the cohesion, or else carriers comprising foam material, which can lead, for example, to improved conformability of the self-adhesive strips/sheets to rough substrate surfaces.

## TEST METHODS

[0155] A. Loss of Tack

[0156] Debond forces were measured on stretched and unstretched self-adhesive films using a probe tack instrument (Texture Analyser TA.XT2iHR from Stable Micro Systems). Each of the strippable self-adhesive tapes was bonded, stretched and unstretched, to a double-sided adhesive tape fixed on a steel carrier in order to keep the degree of stretching (500%) constant during measurement. For measuring the maximum detachment force, a die of polished steel with a spherical surface (diameter 1.2 cm) was used, with a pressing force of 2 N, an approach speed of 0.5

mm/min, a withdrawal speed of 5 mm/min, and a contact time of 0.01 s. The device records the maximum force occurring during the detachment process,  $F_{\text{max}}$ . On each of the samples, ten measurements are taken at different sites on the self-adhesive strip surface. The loss of tack, in %, is reported as

$$\left(1 - \frac{F_{\text{max}} (\text{stretched})}{F_{\text{max}} (\text{unstretched})}\right) \cdot 100.$$

[0157] Between finger tack and the maximum detachment force measured in this way there exists approximately the following correlation:

$F_{\text{max}}$	Finger tack
0.5 N	very low (→)
1 N–3 N	Low (→)
3 N–6 N	Medium (0)
6 N–8 N	High (+)
>8 N	very high (++)

[0158] B. Tensile Strength, Elongation at Break, Stress Values

[0159] The test took place in accordance with DIN 53504 (May 1994) using the S2 dumbbells described therein. The tensile test was carried out in accordance with section 6.4.1 b) using an attachment measurement system (not contactless), but deviating from the specification of that section by operating with an advance speed of 300 mm/min for recording the force/length change curve. Evaluation was carried out in accordance with sections 7.2, 7.3, and 7.4.

[0160] C. Shear Adhesion Times

[0161] The test took place in accordance with PSTC-7. A 50  $\mu\text{m}$  thick pressure sensitive adhesive layer is applied to a 25  $\mu\text{m}$  thick PET sheet. A strip of this sample, 1.3 cm wide, is bonded to a polished steel plate over a length of 2 cm, by rolling back and forth over it three times using a 2 kg roller. The plates are equilibrated for 30 minutes under test conditions (temperature and humidity) but without loading. Then the test weight is hung on, exerting a shearing stress parallel to the bond surface, and the time taken for the bond to fail is measured. If a holding time of 10 000 minutes is reached, the test is terminated before the adhesive bond fails.

[0162] D. Bond Strength

[0163] The testing of the peel adhesion (bond strength) was carried out in accordance with PSTC-1. A 50  $\mu\text{m}$  thick pressure sensitive adhesive layer is applied to a 25  $\mu\text{m}$  thick PET sheet. A strip of this sample, 2 cm wide, is bonded to a steel plate by rolling back and forth over it three times using a 2 kg roller. This steel plate is clamped in and the self-adhesive strip is pulled off from its free end at a peel angle of 180°, on a tensile testing machine.

[0164] E. Stripping Force

[0165] In order to determine the detachment force (stripping force) which occurs during detachment by extensive stretching, a self-adhesive strip measuring 50 mm×20 mm (length×width) is bonded between two steel plates (arranged congruently to one another) measuring 50 mm×30 mm, by

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

rolling back and forth over it twice using a 2 kg roller, in such a way that a grip tab region protrudes which is sufficient for fastening into the clamping jaw of a force measurement instrument, and the assembly is then pressed with a force of 500 N for 6 seconds. The bonds are stored at +40° C. for 24 h. Each of the steel plates, at its bottom end, carries a bore intended to receive an S-shaped steel hook. The bottom end of the steel hook carries a further steel plate by means of which the test setup can be fixed into the lower clamping jaw of a tensile testing machine for the purpose of measurement. After reconditioning to RT, the adhesive sheet strip is removed parallel to the bond plane with a pulling speed of 1000 mm/min. During this procedure, the required detachment force (stripping force) is measured, in N/cm. For better comparability with the maximum stress values from the tensile stress/elongation experiments, the results of the stripping force measurements are reported in units of MPa, i.e., in the form of a stripping stress. Finally, the steel plates are examined for the presence of residues of adhesive.

#### [0166] F. Thermoshear Path

[0167] The self-adhesive film for measurement is fixed to a vertical, temperature-controllable, 1 mm thick, abraded V2A (stainless) steel substrate plate in such a way that the film projects about 3 mm beyond the plate at the top. Fixing was carried out by rolling back and forth over the film twice, using a 2 kg roller. The bonded area is 13 mm×10 mm (height×width). Within the bonded region, the film backing is reinforced centrally over a width of about 6 mm by application of a 100  $\mu$ m thick PETP backing, carrying a pressure sensitive adhesive, on the reverse side. The reinforcing film protrudes about 1 mm at the top beyond the self-adhesive film that is to be measured. The shear paths are recorded using a plunger coil (differential HF transformer) whose probe lies on the auxiliary backing. When a shearing stress is applied, which is done by suspending a weight on the self-adhesive strip, the pin of the plunger coil is deflected in accordance with the shearing deformation that occurs within the bonded region. Within the useful measurement range of 2500  $\mu$ m, this leads to a linear change in the induced electrical voltage in the receiver coil. The value detected is the sum of elastic and viscous shearing deformation. The resolution accuracy of the measurement apparatus is approximately 1.2  $\mu$ m. By means of a heater control system, a temperature program is run (start temperature: +30° C.; end temperature: +180° C.; heating rate: 2 K/min). The temperature at which a shear path of 250  $\mu$ m is attained ( $T_{250 \mu m}$ ), and the temperature at bond failure ( $T_{fracture}$ ), are recorded.

#### [0168] G. Aging Stability

[0169] Adhesive strips 2 cm wide were bonded to glass plates by rolling back and forth over them twice using a 2 kg roller and were exposed for 7 days under a sunlight lamp (Osram Ultra Vitalux 300 W). The distance between sample and light source was 35 cm, the temperature in the exposure chamber +50° C. The exposed sample was examined visually for discoloration and was compared with an unexposed sample. Subsequently, a bond strength test was conducted in analogy to PSTC-1 (see also method D in the present text) and compared with an unexposed sample. After the pressure sensitive adhesive had been removed from the glass plate, the substrate surface was examined for any residues of adhesive.

### TEST SPECIMEN PRODUCTION

#### [0170] Preparation of a RAFT Regulator:

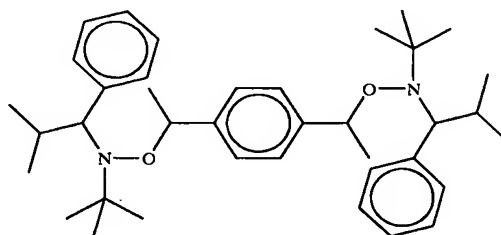
[0171] The regulator bis-2,2'-phenylethyl trithiocarbonate (IX) was prepared starting from 2-phenylethyl bromide using carbon disulfide and sodium hydroxide in accordance with instructions in Synth. Comm., 1988, 18 (13), 1531. Yield: 72%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.20-7.40 ppm (m, 10 H); 3.81 ppm (m, 1 H); 3.71 ppm (m, 1 H); 1.59 ppm (d, 3 H); 1.53 ppm (d, 3 H).

#### [0172] Preparation of Nitroxides:

##### [0173] (a) Preparation of the difunctional alkoxyamine (XI):

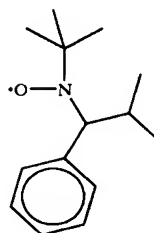
[0174] The experimental instructions from Journal of American Chemical Society, 1999, 121(16), 3904 were followed. The starting materials used were 1,4-divinylbenzene and nitroxide (XII).

(XI)



##### [0175] (b) Preparation of the nitroxide (XII) (2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-azahexane 3-nitroxide): The experimental instructions from Journal of American Chemical Society, 1999, 121(16), 3904 were followed.

(XII)



#### [0176] Commercial Raw Materials Used:

Trade name	Structure	Manufacturer
Vazo 67	2,2'-azobis(2-methylbutanenitrile)	DuPont
Kraton D1102	PS-PB-PS, 29% styrene content, about 20% PS-PB diblock content	Shell Chemicals
Regalite R1100	Hydrogenated C9 tackifier resin	Hercules
Norsolene M1080	C9-C5 tackifier resin	Cray Valley
Dertophene T 110	Terpene-phenolic tackifier resin	DRT
Desmodur L75	Aromatic isocyanate	Bayer AG

### EXAMPLE 1

#### Preparation of PS-P(BuA/AA)-PS:

[0177] (i) A reactor conventional for radical polymerization is charged under nitrogen with 362 g of styrene and 3.64 g of regulator (IX). This initial charge is heated to 110° C. and initiated with 0.1 g of Vazo 67® (DuPont). It is stirred at 110° C. for 24 hours, then initiated with a further 0.1 g of Vazo 67® and poly-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



merized for 24 hours more. During polymerization there is a marked rise in viscosity. This is compensated by adding 150 g of toluene.

[0178] (ii) In a second step, the product from (i) is admixed with 2.285 kg of n-butyl acrylate (BuA), 97 g of acrylic acid (AA) and 750 g of acetone. The mixture is heated to 60° C. and initiated with 0.75 g of Vazo 67. After 3 hours, it is reinitiated with 0.75 g of Vazo 67. After 5 hours it is diluted with 400 g of acetone. After 14 hours, the polymerization is at an end and the batch is cooled.

[0179] The product obtained is concentrated in a vacuum drying cabinet at 10 torr and 45° C. for 12 hours.

[0180] Characterization: PS-P(BuA/M)-PS;  $M_n=176$  kg/mol;  $M_w/M_n$ (GPC)=1.8; comonomer contents: 13% styrene, 4% acrylic acid, 83% n-butyl acrylate; conversion: 96% (molar mass figures from GPC against polystyrene standards).

### EXAMPLE 2

#### Preparation of PMMA-PBuA-PMMA

[0181] General procedure: A mixture of the alkoxyamine (XI) and the nitroxide (XII) (10 mol % with respect to alkoxyamine (XI)) is mixed with the monomer B (for the subsequent polymer block P(B)), degassed several times with cooling to -78° C., and then heated at 110° C. under pressure in a closed vessel. After a reaction period of 36 h, the monomer A (for the subsequent polymer block P(A)) is added and polymerization is continued at this temperature for 24 hours.

[0182] In analogy to the general procedure of polymerization, 0.739 g of the difunctional initiator (XI), 0.0287 g of the free nitroxide (XII), 500 g of n-butyl acrylate (B) and 105 g of methyl methacrylate (A) were used. The polymer was isolated by cooling to room temperature, dissolving the PMMA-PBuA-PMMA block copolymer in 750 ml of dichloromethane and then precipitating the polymer form 6.0 l of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off over a cooled frit.

[0183] The product obtained was concentrated in a vacuum drying cabinet at 10 torr and 45° C. for 12 hours.

[0184] Characterization: PMMA-PBuA-PMMA;  $M_n=186$  kg/mol;  $M_w/M_n$ (GPC)=1.7; 17% methyl methacrylate, 83% n-butyl acrylate; conversion: 94%.

### EXAMPLE 3

#### Comparison Sample 1:

[0185] For comparison, commercial tesa® Powerstrips® were analyzed, which constitute a single-layer self-adhesive system consisting of styrene block copolymer (comprising block copolymers with nonhydrogenated elastomer blocks), tackifier resin, and additives, without a backing (cf. DE 42 22 849 C2).

### EXAMPLE 4

#### Comparison Sample 2:

[0186] Additionally, a chemically crosslinked acrylic copolymer ("crosslinked acrylate") prepared by conventional radical polymerization was analyzed. Its composition is 48.5% n-butyl acrylate, 48.5% 2-ethylhexyl acrylate, 2% glycidylidene methacrylate, 1% acrylic acid, crosslinked with Desmodur L75 and zinc chloride. Comparison sample 2 contained the tackifier resin Dertophene T110® at 30%.

### [0187] Production of Strippable Self-Adhesive Tapes:

[0188] (i) Single-layer systems were obtained by pressing the solvent-free material (temperature-controllable press: model KHL 50 from Bucher-Guyer) at 180° C. under 600 kg for 5 minutes and then under 6 t for 1 minute, and punching out self-adhesive strips measuring 20 mm×50 mm.

[0189] (ii) Three-layer systems were obtained by applying the pressure sensitive adhesive film a to a siliconized release paper, then transferring it by lamination to an elastomer core produced beforehand by pressing (and consisting of 60 parts of Kraton D 1102 and 40 parts of Regalite R 1100), and then punching out self-adhesive strips measuring 20 mm×50 mm. The attachment of the outer layer to the core is such that, after bonding and redetachment by stretching, the outer layers remain on the elastomer core and the substrate remains without residue.

[0190] (iii) Systems comprising backings were produced with a foam material backing by applying the top layer to siliconized release paper, transferring it by lamination to the fluorine-pretreated foam and then punching out self-adhesive strips measuring 20 mm×50 mm. The pressure sensitive adhesive was coated directly onto sheet backings.

### EXAMPLES

[0191] The following strippable self-adhesive strips may be presented here as examples:

Designation	Product construction	Layer thickness	Materials
Adhesive strip 1	Single-layer	a = 760 $\mu$ m	a: PS-P(BuA/AA)-PS
Adhesive strip 2	Three-layer	a = 50 $\mu$ m b = 700 $\mu$ m a' = 50 $\mu$ m	a: PS-P(BuA/AA)-PS b: Kraton D1102 + 40% Regalite R1100 a': PS-P(BuA/AA)-PS
Adhesive strip 3	Three-layer	a = 50 $\mu$ m b = 700 $\mu$ m a' = 50 $\mu$ m	a: PMMA-PBuA-PMMA b: Kraton D1102 + 40% Regalite R1100 a': PMMA-PBuA-PMMA
Adhesive strip 4	Single-layer	a = 650 $\mu$ m	a: PMMA-PBuA-PMMA
tesa®	Single-layer	a = 650 $\mu$ m	a: see above
Powerstrip®			

(MMA: methyl methacrylate; BuA: butyl acrylate; AA: acrylic acid; S: styrene; P: poly-)

[0192] To start with, the mechanical properties of some exemplary constructions of strippable systems of the invention (self-adhesive strips) will be discussed. It is known that the elongation at break of acrylic block copolymers typically fails to attain that of polydiene-containing styrene block copolymers (G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk, H. E. Schroeder (ed.), Thermoplastic Elastomers, 2nd ed., 1996, C. Hanser Verlag, Munich).

[0193] This is also demonstrated with the measurements on adhesive strip 4. The use of self-adhesive strips constructed from a plurality of layers, containing highly extensible middle layers based on styrene block copolymers, leads, as evident from adhesive strip 3, to a distinct improvement in this property. Surprisingly, the outer layers, comprising acrylic block copolymer, do not tear even under high stretch such as occurs when the adhesive strips are removed stretchingly from a joint. Likewise, no detachment of the outer layers from the styrene block copolymer middle layer is observed.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[0194] It is also evident, surprisingly, from the example represented by adhesive strip 1 that a middle layer of high elongation at break is not absolutely necessary in every case in order to achieve a high elongation at break with acrylic block copolymer self-adhesive strips. Adhesive strip 1 is designed as a single layer system and contains polystyrene endblocks. The elongation at break of this system, astonishingly, is almost 1000%.

Tensile stress/elongation characteristics, stripping force

Designation	Max. stress $\sigma_{\max}$	Max. elongation $\epsilon_{\max}$	Stripping stress
Adhesive strip 1	9.5 MPa	960%	0.8 MPa
Adhesive strip 2	5.9 MPa	870%	1.2 MPa
Adhesive strip 3	7.0 MPa	900%	1.2 MPa
Adhesive strip 4	5.9 MPa	450%	—
tesa® Powerstrip®	11.3 MPa	1230%	1.8 MPa

[0195] A good qualitative test which shows whether a pressure sensitive adhesive is suitable in principle for use in strippable self-adhesive strips examines the residueless and nondestructive redetachability of paper strips bonded to steel using a self-adhesive strip comprising the pressure sensitive adhesive under test. This simple but highly informative test was applied to the self-adhesive strips presented in the table above. All of them were removable from the joint between steel and paper without residue or destruction by stretching parallel to the bond plane. Although chemically crosslinked, conventional acrylic copolymers also often exhibit high extensibility, it is found, when such systems are detached by stretching parallel to the adhesive film, that they typically damage the surface of the paper and/or that they require very high detachment forces (stripping forces). A high elongation at break alone, therefore, is not an adequate criterion for strippable self-adhesive strips. Further criteria are whether the self-adhesive tape can be removed from the joint with a low stripping force and whether, additionally, the friction in contact with one of the substrate surfaces is sufficiently low. The latter properties are found particularly when the pressure sensitive adhesive loses its self-adhesion (tack) to a very considerable extent under stretch.

[0196] A corresponding loss of tack can be quantified very effectively using a die tack instrument. In the case of tesa® Powerstrips®, a strippable pressure-sensitive adhesive product based on a styrene block copolymer/resin blend, it is known that the peel force of a steel object on a stretched surface in the die tack test is lower by up to 80% than for the unstretched case. Chemically crosslinked systems in accordance with the prior art, based on acrylic copolymers, in contrast, exhibit a much lower loss of tack. The strippable systems of the invention based on acrylic block copolymers surprisingly exhibit, just like pressure sensitive adhesives based on styrene block copolymer/resin blends, a high loss of tack, regardless of whether the entire self-adhesive strip consists of an acrylic block copolymer pressure sensitive adhesive or whether, in the case of multilayer product

constructions, only the top layers or outer layers relevant to bonding comprise acrylic block copolymers. In both cases, such self-adhesive strips can be redetached without residue or destruction from the steel substrate with very little friction, in contrast to conventional self-adhesive strips containing acrylic copolymer. The stripping forces required for removing the self-adhesive strip from the joint are likewise within the range of values known for pressure sensitive adhesives based on styrene block copolymers, and are therefore a further indication that acrylic block copolymers are suitable for use as strippable self-adhesive strips.

Loss of tack under stretch

Designation	Removal force (unstretched)	Removal force (stretched)	Loss of tack
Adhesive strip 1	5.0 N	1.4 N	75%
Adhesive strip 2	5.5 N	1.4 N	75%
Adhesive strip 3	5.6 N	1.2 N	79%
tesa® Powerstrip®	—	—	80%
Crosslinked polyacrylate	6.4 N	4.7 N	27%

[0197] In order, moreover, to allow residueless detachment of the self-adhesive strip, the pressure sensitive adhesive must be characterized by good cohesive properties. A material parameter describing the aforementioned property, in addition to the maximum stress  $\sigma_{\max}$ , is the shear adhesion time, which at the same time permits statements to be made about the holding power under different shearing loads and at different application temperatures. For the adhesives used in the strippable systems of the invention, shear adhesion times were measured on PET backings, with the holding times found for the acrylic block copolymers described here being typically substantially higher than those known for conventional, state of the art, chemically crosslinked, acrylic copolymer pressure sensitive adhesives. Thus for acrylic block copolymer pressure-sensitive adhesives, even at 70° C. under a load of 10 N, holding times of >10 000 minutes were found, and also at 23° C. under 20 N.

[0198] Attention may also be drawn at this point to the typically achievable bond strengths of from 4 to 6 N/cm for a layer thickness of 50  $\mu\text{m}$ . It is found that a certain amount of acrylic acid in a polymer block P(B) leads to a distinct increase in the bond strength to steel. Accordingly, polymerization methods appropriate for preparing the pressure sensitive adhesives of the systems of the invention are preferably those which allow the copolymerization of acrylic acid, which is something which typically can be provided by radical methods. Similarly, the polymerization processes described above are also capable of incorporating such monomers into an acrylic block copolymer, so that good bond strengths are achieved on other surfaces too. As an example, mention may be made here of the use of 2-ethylhexyl acrylate, whose incorporation leads to a pressure sensitive adhesive that is particularly suitable for bonding to nonpolar surfaces.

Shear adhesion times, bond strength (steel)

Material	23° C., 10 N	40° C., 10 N	70° C., 10 N	23° C., 20 N	Peel 180°
PS-P(BuA/AA)-PS	>10 000 min	>10 000 min	>10 000 min	>10 000 min	6.0 N/cm
PMMA-PBuA-PMMA	>10 000 min	>10 000 min	>10 000 min	>10 000 min	4.4 N/cm

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[0199] As an additional method, thermoshear path measurements permit differentiated statements to be made about the shearing behavior of pressure sensitive adhesives as a function of temperature. Optionally, different shearing loads are specified, and thus different holding power requirements simulated. In order to describe the thermal load-bearing capacity of the adhesive bonds, two temperatures are used here: firstly, the temperature at which the bond has a shear of 250  $\mu\text{m}$  and secondly the temperature at which the bond fails. Here again it is found that acrylic block copolymer pressure sensitive adhesives are superior in performance to conventional, chemically crosslinked acrylic block copolymers.

Material	Thermoshear path			
	$T_{250\mu\text{m}}$		$T_{\text{failure}}$	
	100 g load	500 g load	100 g load	500 g load
PS-P(BuA/AA)-PS	104° C.	68° C.	120° C.	85° C.
PMMA-PBuA-PMMA	155° C.	72° C.	170° C.	72° C.
Crosslinked acrylate	—	30° C.	—	38° C.

[0200] In contrast to strippable self-adhesive strips based on styrene block copolymers are systems based on acrylic block copolymers which have the advantage that they can easily be produced in water-clear transparent forms. Because acrylates are insusceptible to UV radiation, there is no need for additives, which lead to clouding or coloring of the pressure sensitive adhesives. All of the acrylate-based strippable self-adhesive strips of the invention are distinguished by water-clear transparency. The fact that good aging stability is ensured despite the absence of UV stabilizers is shown by UV tests. For direct comparison, self-adhesive strips containing acrylic block copolymer were bonded to glass plates. Some of these specimens were exposed beneath a sunlight lamp, whose spectrum also includes the UV region. In exactly the same way as the unexposed, comparison specimens, the exposed specimens exhibited water-clear transparency. There was also virtually no change in bond strength (the slight increase can be attributed to the slight increase in temperature brought about by exposure). Examination of the substrate indicated no residues whatsoever for both exposed and unexposed specimens. Similarly, the pressure sensitive adhesive showed no defects and could be used again. Distinct advantages are evident in comparison to systems based on styrene block copolymer.

Material	Exposure period	Aging stability		
		Visual appearance after exposure	Bond strength 180° (glass)	Residues on substrate
PMMA-PBuA-PMMA	0 days	Transparent, colorless	7.3 N/cm	None
PMMA-PBuA-PMMA	7 days	Transparent, colorless	8.3 N/cm	None
tesa® Powerstrip®	0 days	Not transparent, off-white	40 N/cm*	None
tesa® Powerstrip®	7 days	Not transparent, off-white	Not determinable**	Tearing

\*Powerstrips reinforced on reverse with glass fiber reinforced adhesive tape (e.g., tesa® pack 53311), removal angle: 90°

\*\*Adhesive strip irreversibly stuck to glass

[0201] An important advantage of pressure sensitive adhesives based on acrylic block copolymers is that they exhibit very good adhesion properties even without resins, and so resin blends are not absolutely necessary as is the case, for example, with styrene block copolymer adhesives. Finally, however, it can be shown that the surprising results for the product constructions presented so far are also achievable by resin-blended pressure sensitive adhesives. A three-layer system serves as an example of this (a: PS-P(BuA/AA)-PS+20 % Norsolene M1080 (Cray Valley), 50  $\mu\text{m}$ ; b: Kraton D1102+40 % Regalite R 1100, 650  $\mu\text{m}$ ; a': PS-P(BuA/AA)-PS+20 % Norsolene M1080, 50  $\mu\text{m}$ ). The resulting data are comparable with those for the unblended systems described above.

1. A strippable system comprising at least one pressure sensitive adhesive based on at least one block copolymer, wherein said at least one block copolymer is based at least in part on (meth)acrylic acid derivatives, the block copolymers containing at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of at least one polymer block P(B) and at least two polymer blocks P(A), where

P(A) independently of one another represent homopolymer or copolymer blocks of monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

P(B) representing a homopolymer or copolymer block of monomers B, the polymer block P(B) having a softening temperature in the range from -100° C. to +10° C., and

the polymer blocks P(A) and P(B) are not homogeneously miscible with one another.

2. The strippable system as claimed in claim 1, wherein the pressure sensitive adhesive has an elongation at break of at least 300%, measured by test method B, and a tensile strength of at least 3 MPa, measured by test method B.

3. The strippable system as claimed in at least one of the preceding claims, wherein the construction of the block copolymer (copolymers) can be described by one or more of the following general formulae:



in which  $n=2$  to 12,  $m=1$  to 12, and X represents a difunctional or polyfunctional branching unit,

wherein the polymer blocks P(A) independently of one another represent homopolymer or copolymer blocks of the monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.; and

wherein the polymer blocks P(B) independently of one another represent homopolymer or copolymer blocks of the monomers B, polymer blocks P(B) each having a softening temperature in the range from -100° C. to +10° C.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

4. The strippable system as claimed in at least one of the preceding claims, wherein said at least one block copolymer has a symmetrical construction such that there are polymer blocks P(A) identical in chain length and/or chemical structure and/or there are polymer blocks P(B) identical in chain length and/or chemical structure.

5. The strippable system as claimed in at least one of the preceding claims, wherein said at least one block copolymer meets one or more of the following criteria:

a molar mass  $M_n$  of between 10 000 and 600 000 g/mol, preferably between 30 000 and 400 000 g/mol, with particular preference between 50 000 and 300 000 g/mol,

a polydispersity  $D=M_w/M_n$  of not more than 3,

a polymer block P(A) fraction of between 5 and 49% by weight, preferably between 7.5 and 35% by weight, in particular between 10 and 30% by weight, based on the triblock copolymer composition.

6. The strippable system as claimed in at least one of the preceding claims, wherein the ratio of the chain lengths of the polymer blocks P(A) to those of the polymer blocks P(B) is chosen such that the polymer blocks P(A) are present in the form of a disperse phase ("domains") in a continuous matrix of the polymer blocks P(B), in particular as spherical or distortedly spherical domains.

7. The strippable system as claimed in at least one of the preceding claims, wherein the pressure sensitive adhesive comprises a blend of one or more block copolymers in accordance with the above claims with at least one block copolymer which contains the inversely constructed unit P(B)-P(A)-P(B), and/or containing at least one diblock copolymer P(A)-P(B)

wherein the polymer blocks P(A) independently of one another represent homopolymer or copolymer blocks of monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

and wherein the polymer blocks P(B) independently of one another represent homopolymer or copolymer blocks of monomers B, the polymer blocks P(B) each having a softening temperature in the range from -100° C. to +10° C.,

and/or containing at least one polymer P'(A) and/or P'(B),

wherein the polymers P'(A) represent homopolymers and/or copolymers of the monomers A, the polymers P'(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

wherein the polymers P'(B) represent homopolymers and/or copolymers of the monomers B, the polymers P'(B) each having a softening temperature in the range from -100° C. to +10° C.,

and wherein the polymers P'(A) and/or P'(B) are preferably miscible with the polymer blocks P(A) and/or P(B), respectively.

8. The strippable system as claimed in at least one of the preceding claims, wherein said at least one diblock copolymer meets one or more of the following criteria:

a molar mass  $M_n$  of between 5 000 and 600 000 g/mol, preferably between 15 000 and 400 000 g/mol, with particular preference between 30 000 and 300 000 g/mol,

a polydispersity  $D=M_w/M_n$  of not more than 3,

a polymer block P(A) fraction of between 3 and 50% by weight, preferably between 5 and 35% by weight, based on the diblock copolymer composition.

9. The strippable system as claimed in at least one of the preceding claims, wherein the polymer blocks P(B) and/or the polymers P'(B) contain, at least in part, one or more grafted-on side chains.

10. The strippable system as claimed in at least one of the preceding claims, wherein, as monomers B, compounds from the following groups are chosen:

from 75 to 100% by weight of acrylic and/or methacrylic acid derivatives of the general structure (VI)



where  $\text{R}^1=\text{H}$  or  $\text{CH}_3$  and  $\text{R}^2=\text{H}$  or linear, branched or cyclic, saturated or unsaturated alkyl radicals having from 1 to 30, in particular from 4 to 18, carbon atoms,

from 0 to 25% by weight of vinyl compounds which preferably contain functional groups.

11. The strippable system as claimed in at least one of the preceding claims, wherein the pressure sensitive adhesive is admixed with tackifier resins, especially those compatible with the polymer blocks P(B), preferably in a weight fraction of up to 40% by weight, very preferably up to 30% by weight, based on the pressure sensitive adhesive, and/or wherein the pressure sensitive adhesive is admixed with plasticizers, fillers, nucleators, expandants, compounding agents and/or aging inhibitors.

12. The strippable system as claimed in at least one of the preceding claims, comprising a single-layer product construction in which the layer is composed of a pressure sensitive adhesive in accordance with one of the preceding claims and has a thickness of preferably at least 100  $\mu\text{m}$ , with particular preference at least 350  $\mu\text{m}$ .

13. The strippable system as claimed in at least one of claims 1 to 11, comprising a multilayer product construction, in particular a two-layer or three-layer product construction, in which at least one of the layers is composed of a pressure sensitive adhesive in accordance with one of the preceding claims and has a thickness of preferably at least 10  $\mu\text{m}$ , with particular preference at least 25  $\mu\text{m}$ , and in which preferably one of the further layers is composed of an elastomer and has a thickness of preferably at least 100  $\mu\text{m}$ , with particular preference at least 200  $\mu\text{m}$ .

14. The strippable system as claimed in at least one of the preceding claims, comprising at least one backing or carrier layer.

15. The use of a pressure sensitive adhesive based on at least one block copolymer for a strippable system, wherein said at least one block copolymer is based at least in part on (meth)acrylic acid derivatives, the at least one block copolymer containing at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of at least one polymer block P(B) and at least two polymer blocks P(A), where

P(A) independently of one another represent homopolymer or copolymer blocks of monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

P(B) representing a homopolymer or copolymer block of monomers B, the polymer block P(B) having a softening temperature in the range from -100° C. to +10° C., and

the polymer blocks P(A) and P(B) are not homogeneously miscible with one another.

\* \* \* \* \*

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**